

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 907 762 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.2001 Patentblatt 2001/42

(51) Int Cl.7: C23C 22/53

(21) Anmeldenummer: 97925823.3

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE97/00800

(22) Anmelddatum: 18.04.1997

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/40208 (30.10.1997 Gazette 1997/46)

(54) CHROM(VI)-FREIE KONVERSIONSSCHICHT SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG
CHROMATE-FREE CONVERSION LAYER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
COUCHE DE CONVERSION EXEMPTE DE CHROME(VI) ET SON PROCEDE DE PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(74) Vertreter: Winter, Brandl & Partner
Patent- und Rechtsanwaltskanzlei
Alois-Steinecker-Strasse 22
85354 Freising (DE)

(30) Priorität: 19.04.1996 DE 19615664

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 034 040 EP-A- 0 337 411
DE-A- 2 166 737 DE-A- 4 135 524
GB-A- 2 097 024 US-A- 3 843 430

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.1999 Patentblatt 1999/15

• DATABASE WPI Section Ch, Week 9402 Derwent
Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN
94-014365 XP002038536 & SU 1 781 316 A (MAGN
MINING METAL INST), 15. Dezember 1992

(73) Patentinhaber: Surtec Produkte und Systeme für
die Oberflächenbehandlung GmbH
65468 Trebur (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(72) Erfinder:
• PREIKSCHAT, Patricia
D-65468 Trebur (DE)
• JANSEN, Rolf
D-65468 Trebur (DE)
• HÜLSE, Peter
D-65468 Trebur (DE)

EP 0 907 762 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom(VI)freie, Chrom(III)-haltige im wesentlichen zusammenhängende Konversionsschichten gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 4, sowie eine Verwendung von Passivierungslösungen gemäß Anspruch 10.

[0002] Metallische Werkstoffe insbesondere Eisen und Stahl werden verzinkt oder verkadmet, um sie vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als das Grundmetall und deshalb den korrosiven Angriff zunächst ausschließlich auf sich zieht, es fungiert als Opferschicht. Das Grundmetall des betreffenden verzinkten Bauteils bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist, und die mechanische Funktionalität bleibt über längere Zeiträume erhalten als bei unverzinkten Teilen. Dicke Zinkschichten gewähren natürlich einen höheren Korrosionsschutz als dünne Schichten - der korrosive Abtrag von dicken Schichten dauert eben länger.

[0003] Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch das Aufbringen einer Chromatierung stark verzögert werden, und somit wird auch die Grundmetallkorrosion noch weiter hinausgezogen als durch eine Verzinkung alleine. Der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung ist erheblich höher als nur durch eine gleichdicke Zinkschicht. Ferner wird durch eine Chromatierung auch die optische Beeinträchtigung eines Bauteils durch Umwelteinflüsse hinausgezogen - auch die Korrosionsprodukte von Zink, der sogenannte Weißrost, wirken sich störend auf das Aussehen eines Bauteils aus.

[0004] Die Vorteile einer aufgebrachten Chromatierung sind so groß, daß fast jede galvanisch verzinkte Oberfläche zusätzlich auch chromatiert wird. Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chromatierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wäßrige Chromatierungslösung aufgebracht werden. Ferner sind Gelb- und Grünchromierungen für Aluminium bekannt, die auf analoge Weise hergestellt werden. Es handelt sich jedenfalls um unterschiedlich dicke Schichten aus im wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid (bzw. Aluminium/Chromoxid) mit unstöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt und eingebauten Fremdionen. Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1) Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B

[0005] Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierungslösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen beläuft sich auf 10-40 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für Gestellware.

2) Gelbchromatierungen, Gruppe C

[0006] Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25-1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe röhrt von dem signifikanten Anteil (80-220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben dem bei der Schichtbildungreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläuft sich auf 100-200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

3) Olivchromatierungen, Gruppe D

[0007] Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300-400 mg/m²) eingelagert. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläuft sich auf 200-400 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die

Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4) Schwarzchromatierungen, Gruppe F

5 [0008] Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatierungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so daß in diesen Fällen Silber nicht erforderlich ist. In die Chromatschichten werden 10 erhebliche Mengen Chrom(VI) eingebaut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt zwischen 80 und 400 mg/m². Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50-150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe E nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware. Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

5) Grünchromatierungen für Aluminium, Gruppe E

20 [0009] Die Grünchromatierung auf Aluminium (bekannt auch als Alugrün) ist mattgrün und nicht irisierend. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren sowie insbesondere aus Phosphaten und Silicofluoriden. Die sich bildende Chromat-/Phosphatschicht ist, wie Iod/Stärketests zeigen, entgegen der landläufigen Meinung nicht immer 100%ig Chrom(VI)frei. Die Herstellung von Alugrün in Chromatierungslösungen auf der Basis von ausschließlich Chrom(III) ist unbekannt.

25 [0010] Nach dem Stand der Technik lassen sich dicke Chromatschichten mit hohem Korrosionsschutz > 100 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bzw. ASTM B 117-73 bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 (Juni 1987) Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2, ohne Versiegelung und weitere besondere Nachbehandlung (DIN 50961, Kapitel 9) nur durch Behandlung mit gelösten ausgesprochen giftigen Chrom(VI)-Verbindungen herstellen. Dementsprechend enthalten die Chromatschichten mit den genannten Anforderungen an den Korrosionsschutz noch diese ausgesprochen giftigen und karzinogenen Chrom(VI)-Verbindungen, die zudem nicht vollständig in der Schicht immobilisiert sind. Die Chromatierung mit Chrom(VI)-Verbindungen ist hinsichtlich Arbeitsschutz problematisch. Der Gebrauch von verzinkten und mit Chrom(VI)-Verbindungen hergestellten Chromatierungen wie z.B. die weitverbreiteten Gelbchromatierungen z.B. auf Schrauben stellt ein Gefährdungspotential der Bevölkerung dar und erhöht das allgemeine Krebsrisiko.

30 [0011] Die US 43 84 902, insbesondere mit den Beispielen 1, 2, 4 und 5 beschreibt Konversionsschichten, die den Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Es handelt sich dabei in allen Fällen um eine Cer-haltige Schicht, die eine durch das Cer(IV)-Ion hervorgehobene gelbliche Färbung aufweist. Die Beispiele enthalten in der Badlösung nur Cer(III) sowie Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. In der Beschreibung ist diskutiert, daß Wasserstoffperoxid im Sauerstoff kein Oxidationsmittel für Ce(II) darstellt, das jedoch an der Oberfläche während der Abscheidung der pH-Wert so weit ansteigt, daß eine ausreichende Menge Ce(IV) entstehen kann. Die gelbliche Farbe, die mit der vorliegenden Badzusammensetzung erreicht worden ist, deutet in der Tat darauf hin, daß eine Oxidation stattgefunden hat. Aber nur eine Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV). Vierwertiges Cer ist ein noch stärkeres Oxidationsmittel als sechswertiges Chrom, weshalb Ce(IV) aus Cr(III) das zu vermeidende Cr(VI) erzeugen wird. Cr(VI) hat eine sehr starke gelbe Farbe und ist als Korrosionsschutzmittel bekannt. Die in der US 43 84 902 beschriebene Schicht ist somit nicht frei von sechswertigem Chrom.

35 [0012] Die erfindungsgemäße Schicht ist jedoch ohne Oxidationsmittel hergestellt und daher frei von sechswertigem Chrom. Das ist insbesondere daran zu erkennen, daß die erfindungsgemäße Schicht nicht gelb ist.

[0013] Selbst wenn die gelbe Farbe und der erhöhte Korrosionsschutz allein von Ce(IV) erzeugt worden sein sollte, so bietet die erfindungsgemäße Schicht auch ohne diesen teuren und seltenen Zusatz den gewünschten Korrosionsschutz.

40 [0014] US 43 59 348 beschreibt ebenfalls Konversionsschichten, die den oben genannten Anforderungen im Salzsprühtest genügen. Auch hier handelt es sich in allen Fällen an eine Cer-haltige Schicht, die eine durch das Cer(IV)-Ion hervorgehobene gelbliche Färbung aufweist. Dieses Dokument geht daher nicht über die US 43 84 902 hinaus.

45 [0015] Darüberhinaus offenbart Database WPI, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-014365 & SU-A-1781316, daß Cr³⁺ zusammen mit Kaliumnitrat und Kaliumhypophosphit und einem nicht näher definierten "joiner's glue" eine anorganische Korrosionsbeschichtung zum Schützen von zinkbeschichteten Stahl ergeben soll.

50 [0016] Ferner offenbart GB-A-2 097 024 die Behandlung von Metallocerflächen zur Verbesserung der Korrosionsschutze auf Zink und Zinklegierungsoberflächen mit einer wäßrigen sauren Lösung, einem Oxidationsmittel und wenigstens einem Metall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium,

Lanthan, Lanthaniden-Mischungen oder Cerionen oder Mischungen davon oder anstelle davon Eisen- und Kobaltionen. Ferner offenbart die GB-A-2 097 024 die Verwendung von dreiwertigen Chromionen und Eisenionen in Kombination mit einem zusätzlichen Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten oder Cerionen, jedoch werden hauptsächlich Kombinationen von Chrom(III) in Kombination mit einem Oxidationsmittel und Cer- oder

5 Lanthanionen beschrieben.

[0017] EP-A-337 411 offenbart saure Chrom(III)-haltige und fluoridhaltige Passivierungsbäder für Oberflächen aus Zink und Zinklegierungen unter Verwendung von Chromfluorokomplexen, wobei es sich bei der Chromatierung gemäß der EP-A-337 411 um eine Blauchromatierung handelt, welche Fluoridionen einsetzt.

[0018] DE-A-4 135 524 offenbart ein Verfahren zur Chromatierung von Zink mit einer Lösung vom pH 1,2-3, die 10 0,1-50g/l Chrom(III)-Onalat-Komplex enthält.

[0019] Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine chrom(VI)freie, dicke Konversionsschicht mit hohem Chromanteil auf Zink oder Zinklegierungen zur Verfügung zu stellen.

[0020] Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt bezüglich einer Schicht durch die Merkmale des Anspruchs 1, verfahrenstechnisch durch die Merkmale des Anspruchs 4 und hinsichtlich einer Verwendung durch die Merkmale des Anspruchs 15 10.

Die Unteransprüche 2 bis 3, 5 bis 9 und 11 bis 18 stellen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

[0021] Die Anmelderin hat für die Zwecke der vorliegenden Erfindungen den Begriff "Chromitierung" geprägt, um 20 die vorliegende Erfindung von den im Stand der Technik üblichen Chromatierungen abgrenzen und klar zu machen, daß weder die erhaltene Konversionsschicht, noch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Konzentrate/Passivierungsbäder) mit welcher man die Beschichtungen herstellt, das toxische Chrom (VI) enthalten, der erreichte Korrosionsschutz jedoch denjenigen der Gelbchromatierung übertrifft.

[0022] EP 00 34 040 A1 beschreibt zwar eine Vielzahl von Schichten, von deren größerer Gruppe (unter den von Barnes/Ward dargelegten Standardbedingungen erzeugt) die Farbe nicht genannt, jedoch als klar bezeichnet wird. 25 Zwei Beispiele, nämlich Nr. 16 und 17, beschreiben eine grünliche Borat-haltige Schicht, die als wollig-stumpf bis undurchsichtig bezeichnet wird.

[0023] Beispiel 14 beschreibt eine Schicht mit einem Korrosionsschutz von nur 4 Stunden.

[0024] Die Unteransprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

[0025] Bezuglich der Merkmale von Anspruch 2 ist folgendes festzustellen:

[0026] Einige Elemente konnten bei der Glimmentladungsspektrometrie nicht erfaßt, andere nicht kalibriert werden. Deshalb wurden die Phasen Chrom/(Chrom+Zink) miteinander verglichen. Der Chromindex ist der durchschnittliche Chromgehalt in Dezimalprozent (%/100) in der Schicht > 1% Cr, multipliziert mit der Schichtdicke in nm (vgl. Fig.37). Der Chrom-Index ist proportional zur Chrommenge auf der Oberfläche (mg/m^2).

[0027] Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand von theoretischen Überlegungen, die einerseits nicht bindend sind und andererseits in Kenntnis der vorliegenden Erfindung von den Erfindern angestellt wurden und anhand der Zeichnung.

[0028] Es zeigt:

Fig. 1: Einen Vergleich der vorliegenden Erfindung mit Blau- und Gelbchromatierung;

40 Fig.2: Eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung 40000-fach, die einen Vergleich der vorliegenden Erfindung ("Chromitierung") mit Blau- und Gelbchromatierung zeigt.

Fig.3: Ein Farbfoto, welches die Bandbreite der Irisfarbe gemäß der vorliegenden Erfindung auf Zinkoberflächen zeigt;

45 Fig.4: Beschichtungen des Standes der Technik der EP 0 034 040;

50 Fig. 5 bis Fig. 36 Tiefenprofilanalysen von erfindungsgemäßen Schichten und Schichten, wie sie sich aus den herkömmlichen Blau- und Gelbchromatierungen ergeben, wobei die Tiefenprofilanalysen durch Glimmentladungsspektrometrie gemessen wurden (Spektrometer: JY5000RF); und

Fig. 37 eine Tabelle mit der Auswertung der Tiefenprofilanalysen aus den Fig. 5 bis 36.

55 **Beispiel 1**

[0029] Es wurde folgendes Experiment durchgeführt:

[0030] Kleine Stahlteile wurden elektrolytisch glanzverzinkt (15 μm) und nach der Verzinkung einzeln getaut in

eine kochende (100 °C), wäßrige Lösung enthaltend:

100 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)
 100 g/l NaNO₃
 5 15,75 g/l NaF
 26,5 g/l Citronensäure · 1 aq

die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 30 s. Die Teile wurden daraufhin mit Wasser gespült und im Luftstrom getrocknet. Auf den Teilen hatte sich eine grünliche stark irisierende Schicht, wie sich später herausstellte, aus Zink/Chromoxid gebildet. Überraschenderweise zeigte sich beim Korrosionstest im Salzsprühenschrank nach DIN 50021 SS, daß die ausgebildete Chromatschicht einen Korrosionsschutz bis zum Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN 50961 Kapitel 10, insbesondere Kapitel 10.2.1.2 von sensationellen 1000 h aufwies.

15 [0031] Die neue grünliche Chromatschicht hatte eine Schichtdicke von ca. 800 nm und wurde auf chrom(VI)freiem Wege erzeugt und war nachweislich chrom(VI)frei.

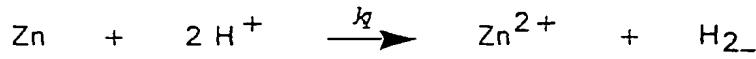
20 [0032] Die Herstellungsmethode nach Beispiel 1 für die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatierung ist für konventionelle Anlagen wegen der relativ hohen Temperatur der Prozeßlösung nicht sehr wirtschaftlich. Weitere theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung und weitere Versuche führten schließlich zu wirtschaftlichen Herstellungsbedingungen.

Theoretische Überlegungen zur chrom(VI)freien Chromatierung

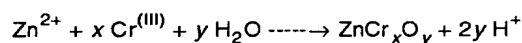
25 [0033] Die Chromatierung von Zink geschieht durch die Ausbildung einer sogenannten Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche, d. h. die Zinkoberfläche reagiert chemisch mit der Chromatierungslösung und wird in eine Chromatschicht konvertiert. Die Ausbildung von Konversionsschichten ist ein dynamischer Prozeß jenseits vom chemischen Gleichgewicht. Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse muß man sich deshalb der chemischen Kinetik bedienen. Mit dem speziell aufgestellten kinetischen Modell ließen sich Ansatzpunkte zur Optimierung der vorliegenden Erfindung gewinnen.

30 [0034] Die Konversionsschichtbildung in einer Chromatierungslösung auf der Basis von Chrom (III) läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

[0035] I Elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



[0036] II und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der Zinkoberfläche aus:



45 [0037] Das kinetische Modell muß Differentialgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Zn²⁺, H⁺, Cr(III) und für das Dickenwachstum der ZnCrO-Schicht umfassen. In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde durch Einfügung des Terms $1/(1+p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2$ berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird. P1 ist ein Maß für die Dichtigkeit der Schicht.

$$\frac{dc_{Zn^{2+}}}{dt} = k_1 \times c_H^+ / (1 + p_1 \times m_{ZnCrO})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$- k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} + k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{0,Zn^{2+}} - c_{Zn^{2+}}) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dc_H^+}{dt} = -2k_1 \times c_H^+ / (1 + p_1 \times m_{ZnCrO})^2 \quad \text{Reaktion I}$$

$$+ 2yk_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} - 2yk_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{0,H^+} - c_H^+) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dc_{Cr(III)}}{dt} = -xk_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} + xk_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

$$+ k_T \times (c_{0,Cr(III)} - c_{Cr(III)}) \quad \text{Stofftransport}$$

$$\frac{dm_{ZnCrO}}{dt} = k_2 \times c_{Zn^{2+}} \times c_{Cr(III)} - k_3 \times c_H^+ \times \tanh(p_2 \times m_{ZnCrO}) \quad \text{Reaktion II}$$

[0038] Der Term $\tanh(p_2 \cdot m_{ZnCrO})$ steht für die zwingende Voraussetzung der Rückreaktion 11, nämlich das Vorhandensein von ZnCrO. Die tanh-Funktion sorgt für einen gleitenden Übergang von 0 auf 1, der sich mit P2 einstellen lässt.

Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst. Als Ergebnis wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten. Als Anfangswerte zur Zeit $t_0 = 0$ dienten:

$c_{0,Zn^{2+}}$	=	0	
c_{0,H^+}	=	10^{-2} mol/l	(pH 2)
$c_{0,Cr(III)}$	=	0,5 mol/l	
$m_{0,ZnCrO}$	=	0	

[0039] In Bild 1 sind die Schichtdickenverläufe für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_j dargestellt. Für einen guten Korrosionsschutz sollte die Passivschicht so dick und gleichzeitig so kompakt wie möglich sein.

[0040] Fig. 38 (ursprüngliches Bild 1) zeigt eine Computersimulation des kinetischen Modells zur Chromatierung von Zink für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten.

[0041] Je schneller die anfängliche Zinkauflösung (Geschwindigkeitskonstante k_1) und je schneller das gelöste Zink mit dem Chrom(III) ausfällt (Geschwindigkeitskonstante k_2), umso dicker wird die Chromatschicht. Das Schichtwachstum wird stark begünstigt, wenn bereits gelöstes Zink im Bad vorliegt, das ergaben Simulationen mit $c_{0,Zn^{2+}} > 0$. Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Zinkauflösung, sorgt aber auch für eine verstärkte Rücklösung der Schicht.

[0042] Aus dem Modell lassen sich im Grunde zwei Forderungen für die Herstellung einer möglichst dicken Chromatschicht aufstellen. Die Reaktion I und die Hinreaktion II müssen so schnell wie möglich ablaufen, die Rückreaktion II muß langsam bleiben. Hierfür ergeben sich folgende Ansatzpunkte:

Reaktion I

[0043]

a pH-Optimierung

b Vermeidung von Inhibitoreinschleppung aus dem Zinkbad

- c Zugabe von Oxidationsmitteln zur Beschleunigung der Zinkauflösung
- d Beschleunigung der Zinkauflösung durch Bildung von galvanischen Elementen

5 Hinreaktion II

[0044]

- 10 e Die Geschwindigkeitskonstante k_2 sollte so groß wie möglich sein. Chrom(III)-Komplexe haben allgemein eine langsame Kinetik. Durch Einsatz geeigneter Liganden sollte sich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen lassen.
- 15 f Bei Verwendung weitere Übergangsmetallkationen in der Chromatierungslösung ergeben sich i. a. auch höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Cr(III). Ferner können diese Übergangsmetallkationen als Katalysatoren beim Ligandenaustausch am Chrom(III) wirken.

Rückreaktion II

[0045]

- 20 g Einbau von schwer rücklösbaren Hydroxiden, z. b. Nickel-, Cobalt- und/oder Kupferhydroxid.

[0046] Es wurden Reihenversuche durchgeführt. Die Ansatzpunkte a und b sind dem Fachmann bekannt. Die Beschleunigung der Zinkauflösung über die Punkte c und d führte zwar auch zu dicken, allerdings gelblichen Überzügen mit einem Chrom/ZinkVerhältnis von 1:4 bis 1:3, die nur einen geringen Korrosionsschutz aufwiesen. Es zeigte sich, daß gute Korrosionsschutzwerte erst bei Chrom/Zink-Verhältnissen oberhalb von 1:2 erreichbar sind.

[0047] Ein höheres Chrom/Zink-Verhältnis bei gleichzeitig dickeren Chromatschichten erhält man bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_2 (Ansatzpunkt e) bzw. Beschleunigung der Hinreaktion II. Nachdem die Erfinder der vorliegenden Anmeldung erkannt hatten, daß heiße Chrom(III)-Lösungen zu überraschenden Passivschichten führen, gibt es im Zusammenhang mit den theoretischen Überlegungen der Erfinder folgende Möglichkeiten:

- Erhöhung der Temperatur der Chromatierungslösung und/oder der Teiloberfläche
- Erhöhung der Chrom(III)-Konzentration in der Prozeßlösung

[0048] Beschleunigung der Ligandenaustauschkinetik am Chrom(III). Hierzu muß man wissen, daß Chrom(III) in wäßrigen Lösungen im wesentlichen in Form von hexagonalen Komplexen vorliegt, die im allgemeinen eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und ferner, daß der Ligandenaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Hinreaktion II ist. Durch Auswahl geeigneter Komplexliganden, mit denen das Chrom(III) kinetisch weniger stabile Komplexe bildet, wird demnach k_2 erhöht.

- Zusatz von Elementen in die Chromatierungslösung, die auf den Ligandenaustausch katalytisch wirken.

[0049] In Reihenversuchen erwiesen sich Chelatliganden (wie Di- und Tricarbonsäuren sowie Hydroxydi- und Hydroxytricarbonsäuren) als solche, die kinetisch weniger stabile Komplexe mit Chrom(III) bildeten. Wohingegen die Fluoridkomplexe kinetisch sehr stabil sind. Bei Verwendung nur solcher Chelatliganden zur Komplexierung des Chrom(III) und Verzicht auf Fluorid in der Passivierungslösung wurden ausgezeichnete Resultate auch bei einer Behandlungs-temperatur von nur 60 °C erzielt, wie die Beispiele 2 und 3 zeigen.

50 **Beispiel 2**

[0050] Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahlteile wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung enthaltend:

- 55 50 g/l $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (dreiwertiges Chromsalz)
- 100 g/l NaNO_3
- 31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach

Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 250 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

5 [0051] Malonsäure ist ein Ligand, der am Chrom (III) eine schnellere Ligandenaustauschkinetik ermöglicht als das Fluorid aus Beispiel 1. Ein guter Korrosionsschutz, der die Mindestanforderung von DIN 50961 für die Verfahrensgruppe C (Gelbchromatierung) bei weitem übertrifft, läßt sich somit schon bei 60 °C erreichen.

Beispiel 3

10 [0052] Elektrolytisch glanzverzinkte (15 µm) Stahleite wurden in eine wäßrige Chromatierungslösung bestehend aus:

50 g/l CrCl₃ · 6 H₂O (dreiwertiges Chromsalz)

3 g/l Co(NO₃)₂

100 g/l NaNO₃

15 31,2 g/l Malonsäure

getaucht, die zuvor mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt wurde. Die Tauchzeit betrug 60 s. Nach Spülung und Trocknung ergab sich im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS ein Korrosionsschutz von 350 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

20 [0053] Cobalt ist ein Element, daß nach der Modellvorstellung den Ligandenaustausch katalysieren und ferner durch Einbau von kinetisch stabilen Oxiden in die Chromatschicht die Rückreaktion II reduzieren konnte, so daß die Chromatschicht insgesamt dicker werden sollte. Auch in diesem Punkt wird die für die vorliegende Erfindung aufgestellte Modellvorstellung durch die Praxis gestützt. Der Korrosionsschutz ließ sich allein durch Zusatz von Cobalt in die Chromatierungslösung nochmals im Vergleich zu Beispiel 3 deutlich steigern.

25 [0054] Neue grüne Chromatierungsschichten auf Zink wurden analog zu Beispiel 2 bei 40, 60, 80 und 100 °C hergestellt. Die Schichtdicken der jeweiligen Chromatschichten wurden mittels Rutherford-Rückstreu-Experimenten (RBS = Rutherford-Backscattering) ermittelt. In der Tabelle aufgeführt sind zusätzlich die korrespondierenden Korrosionsschutzwerte in Stunden Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10.

	J/°C	d/nm	Korr.-Schutz/h
30	40	100	50-60
	60	260	220-270
	80	400	350 450
35	100	800	800-1200

40 [0055] Je nach dem verwendeten Komplexliganden, in Beispiel 2 und 3 Malonat, lassen sich zum Teil noch erheblich höhere Schichtdicken und Korrosionsschutzwerte erzielen. Mit Komplexliganden, bei denen die komplexierende funktionelle Gruppe Stickstoff, Phosphor oder Schwefel enthält (-NR₂, -PR₂ wobei R unabhängig voneinander ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest und/oder H ist, und/oder -SR, wobei R ein organischer, insbesondere aliphatischer Rest oder H, ist), ist es möglich, die aufgezeigten Schichteigenschaften in Grenzen auch bei Raumtemperatur zu erzeugen.

Beispiel 4

45 [0056] Elektrolytisch mit einer Zink/Eisenlegierung (0,4-0,6% Eisen) beschichtete Stahleite wurden bei 60° C in folgende wäßrige Chromatierungslösung getaucht:

50g/l CrCl₃ · 6 H₂O

100g/l NaNO₃

31,2 g/l Malonsäure

55 [0057] Die Lösung wurde zuvor mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Die Tauchzeit betrug 60s. Nach Spülung und Trocknung zeigte sich auf dem Zink/Eisen eine transparente, grüne, leicht graue, stark irisierende Schicht. Im Salzsprühschrank nach den oben genannten DIN- und ASTM-Normen ergab sich ein Korrosionsschutz von 360 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

Beispiel 5

[0058] Elektrolytisch mit einer Zink/Nickellegierung (8-13% Nickel) beschichtete Stahlteile wurden bei 60° C in folgende wässrige Chromatierungslösung getaut:

5 50g/l CrCl₃. 6 H₂O
 100g/l NaNO₃
 31,2 g/l Malonsäure

10 [0059] Die Lösung wurde zuvor mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,0 eingestellt. Die Tauchzeit betrug 60s. Nach Spülung und Trocknung zeigte sich auf dem Zink/Nickel eine transparente, grünliche, dunkelgraue, stark irisierende Schicht. Im Salzsprühschrank nach den oben genannten DIN- und ASTM-Normen ergab sich ein Korrosionsschutz von 504 h bis Erstangriff nach DIN 50961.

15 [0060] Weitere vorteilhafte Liganden ergeben sich aus der Aufzählung gemäß Anspruch 9 und 11.

[0061] Die neue grünliche chrom(VI)freie Chromatschicht ist demnach je nach Herstellungstemperatur zwischen 100 und 1000 nm dick, schwach grün in der Eigenfarbe und rotgrün irisierend. Die Chromatierungslösung besteht aus dreiwertigen Chromaten, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb 40 °C. Der Korrosionsschutz von unverletzten grünlichen chrom(VI)freien Chromatierungen beläuft sich je nach Herstellungstemperatur auf 100-1200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021

20 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Damit erfüllt die neue Chromatierung die Mindestforderungen an den Korrosionsschutz für die Verfahrensgruppen C und D nach DIN 50961 (Kapitel 10, Tabelle 3) und zwar ohne Chrom(VI) weder bei der Herstellung noch im Produkt.

[0062] Die vorliegende Erfindung ermöglicht es erstmals, Chrom(VI)-freie Konversionsschichten beziehungsweise Passivschichten, basierend auf Chrom(III) zur Verfügung zu stellen, welche jedoch den Korrosionsschutz der im Stand der Technik üblichen Gelbchromatierungen - also Chrom(VI)-haltige Passivschichten erbringen.

25 [0063] Dies ist ein einzigartiges Novum in der gesamten Galvanisierungsbranche.

[0064] Bisher waren auf Chrom(III)-Basis lediglich klare bis blaue Schichten bekannt, in Fachkreisen Blaupassivierung genannt, welche in der Praxis vielfältige Anwendungen finden.

30 [0065] Ferner sind gelblich-transparente Schichten mit Cer-Zusatz bekannt, die in der Praxis jedoch nicht eingesetzt werden aufgrund des sehr teuren Cer-Zusatzes und ihren schlechten Korrosionsschutzeigenschaften.

[0066] Darüberhinaus sind pulvrig-grüne Schichten bekannt für die der Anmelderin - selbst eine der führenden Firmen im Bereich der Oberflächentechnik - keine praktischen Anwendungen bekannt sind.

[0067] Bereits der farbliche Unterschied der Konversionsschichten der vorliegenden Erfindung wird aufgrund der Figur 1 deutlich, wobei drei Behandlungsverfahren auf verzinkten Schrauben durchgeführt wurden.

35 [0068] Das in der Abbildung gemäß Figur 1 linke Schraubenhäufchen wurde einer klassischen Blauchromatierung - wie auf Seite 2 der Beschreibung unter Ziffer 1 dargelegt - unterzogen.

[0069] Das auf dem Foto gemäß Figur 1 rechte Schraubenhäufchen wurde einer konventionellen Gelbchromatierung gemäß Seite 2, Nummer 2 der vorliegenden Beschreibung unterzogen.

40 [0070] Das mittlere Schraubenhäufchen zeigt das Ergebnis, wenn die Schrauben mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens passiviert werden.

[0071] Es handelt sich somit um eine grünlich-irisierende transparente Konversions- beziehungsweise Passivschicht.

45 [0072] Es handelt sich ferner bei den in Figur 1 wiedergegeben Farben um die realen Farben, was daraus folgt, daß zum Zwecke der neutralen Farbwiedergabe einerseits eine Farbkarte und andererseits ein Graukeil mitfotografiert wurde.

[0073] Wie sich aus dem weißen Testfeld "White" sowie dem entsprechenden Feld mit der Dichte ".00" aus dem Graukeil ergibt, sind beide Testfelder rein weiß, wodurch die neutrale Ausfilterung und die damit realistische Farbwiedergabe evident ist.

50 [0074] In Figur 2 sind rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Konversionsschichten einer Gelbchromatierung und einer Blauchromatierung gemäß dem Stand der Technik im Vergleich zur "Chromitierung" gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt.

[0075] Die Schichtproben stammten von dem in Figur 2, untere Bildhälfte gezeigten entsprechend passivierten verzinkten Eisenschrauben.

55 [0076] Die erfindungsgemäß (durch (Chromitierung)) behandelten Proben wiesen eine Chrom(VI)-freie Konversionsschicht mit einer Dicke von ca. 300 nm auf. Bei den Aufnahmen der Figur 2 ist zu berücksichtigen, daß die Schichten unter einem Betrachtungswinkel von 40° photographiert wurden, wobei sich eine Verkürzung um $\cos (40^\circ) = 0,77$ ergibt.

[0077] Aufgrund der REM-Aufnahmen der erfindungsgemäßen Chromitierungsschicht ergibt sich somit, daß Konversionsschichtdicken wie bei der Gelbchromatierung erreicht werden, jedoch mit dem Unterschied, daß die erfin-

dungsgemäße Konversionsschicht kein toxisches Chrom(VI) enthält.

[0078] Das Farbfoto der Figur 3 zeigt darüberhinaus die Bandbreite der Irisfarbe der erfindungsgemäßen Passivschicht in der Praxis.

5 [0079] Bereits aus den Fotos der Figuren 1 und 3 kann man erkennen, daß die erfindungsgemäße Passivschicht keine Chrom(VI)-Ionen enthält, da ihr die typisch gelbe Farbe (vgl. rechtes Schraubenhäufchen des Farbfotos der Anlage 1), fehlt.

10 [0080] Gegenstände gemäß dem Foto der Figure 1 und 3 sowie verzinkte Stahlbleche, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren passiviert wurden, wurden nach DIN50021SS beziehungsweise ASTM B 117-73 bis zu Auftreten von ersten Korrosionsprodukten nach DIN50961 Kapitel 10 im Salzsprühzank getestet. Hierbei stellte sich überraschend heraus, daß die Passivschichten der vorliegenden Erfindung und somit die mit dem vorliegenden Verfahren passivierten Gegenstände dem Korrosionsschutz von Chrom(VI)-Passivierungen, also Gelbchromatierungen, erfüllten, obwohl sie kein Chrom(VI) enthalten.

15 [0081] Hierbei ist es erwähnenswert, daß die typische Gelbchromatierung des Standes der Technik 100 Stunden Salzwasserexposition gemäß der oben angeführten DIN- beziehungsweise ASTM-Norm standhält, während mit den Passivschichten der vorliegenden Erfindung sogar der zehnfache Korrosionsschutz erreicht wurde.

20 [0082] Die Schichten der vorliegenden Erfindung sowie die Verfahren zur Herstellung dieser Schicht beziehungsweise des Verfahrens zur Passivierung von Metallocerflächen erfüllt somit den lange in der Technik bestehenden Bedarf an Konversionsschichten, welche ohne toxische und cancerogene Chrom(VI)-Verbindungen auskommen, und dennoch den Korrosionsschutz der Gelbchromatierungen aufweisen und in der Regel sogar übertreffen.

25 [0083] EP 00 34 040 A1 beschreibt zwar eine Vielzahl von Schichten, von deren größerer Gruppe (unter den von Barnes/Ward dargelegten Standardbedingungen erzeugt) die Farbe nicht genannt, jedoch als klar bezeichnet wird. Zwei Beispiele, nämlich Nr. 16 und 17, beschreiben eine grünliche Borat-haltige Schicht, die als wolkig-stumpf bis undurchsichtig bezeichnet wird.

30 [0084] Beispiel 14 beschreibt eine Schicht mit einem Korrosionsschutz von nur 4 Stunden.

35 [0085] In Beispiel 15 der EP 00 34 040 wird eine Aluminium-haltige Schicht beschrieben, die einen Korrosionsschutz von 100 Stunden erreicht. Dies wird, vergleicht man mit den anderen Beispielen, allein durch den Korrosionsschutz-zusatz Aluminium, der der vorliegenden Erfindung fehlt, erreicht. Aluminiumfreie Schichten aus gleichen oder ähnlichen Bädern weisen jedoch nur geringen Korrosionsschutz auf. Die erfindungsgemäße Schicht bietet auch ohne diesen Zusatz einen signifikant höheren, nämlich bis zu 1000 h Korrosionsschutz.

40 [0086] Beispiele 16 und 17 beschreiben Schichten mit einem Korrosionsschutz von 300 bzw. 200 Stunden im Salzsprühtest, also in dem von der Anmelderin beanspruchten Bereich. Aus der Beschreibung Seite 19, Zeile 7 geht hervor, daß für einen guten Korrosionsschutz Schichten von größer 1000 nm erforderlich seien. Daher ist es auch verständlich, daß diese Schichten, die im übrigen stets aus Borsäure-haltigen Lösungen erzeugt worden sind, als wolkig und eher undurchsichtig beschrieben werden (Seite 14, Zeile 10). Der gesteigerte Korrosionsschutz ist nach Seite 15, Zeilen 1-5 auf den Einbau Borat-haltiger Spezies zurückzuführen.

45 [0087] Dagegen bietet die erfindungsgemäße Schicht auch ohne diesen Zusatz einen hohen (und auch noch höheren) Korrosionsschutz.

50 [0088] Es gibt jedoch noch einen weiteren patentrechtlichen sowie für die praktische Anwendung bedeutenden Unterschied: die in Bsp. 16 und 17 der EP 00 34 040 beschriebenen Schichten sind nämlich, weich und abwischbar und erfordern demnach eine Art Härtungsprozeß als Nachbehandlung (Seite 17, Zeilen 12-21).

[0089] Die vorliegenden erfindungsgemäßen Schichten sind auch ohne Härtungsprozeß hart und wischfest. Abwischbare, nicht auf dem Substrat haftende, Korrosionsschutzschichten sind in der Praxis unbrauchbar.

[0090] In Figur 4 ist als Vergleichsbeispiel ein Foto gezeigt. Dieses Foto stellt das Ergebnis von Vergleichsversuchen dar, die die Anmelderin im Vergleich zur EP 00 34 040 durchgeführt hat. Insbesondere hat die Anmelderin die in diesem Stand der Technik angegebenen Beispiele 16 und 17 nachgearbeitet. Hierbei wurden verzinkte Stahlbleche in die in den Beispielen 16 und 17 der EP 00 34 040 beschriebenen Lösungen eingetaucht und die entsprechenden Behandlungszeiten eingehalten. Figur 4 zeigt die gemäß dem Stand der Technik erhaltenen Schichten auf den Substratoberflächen, und zwar von oben nach unten jeweils das erste und das zweite Blech, das nacheinander durch Eintauchen behandelt worden ist.

55 [0091] Das Foto der Figur 4 zeigt von links nach rechts in der oberen Bildhälfte ein Läppchen mit dem die Schicht, erzeugt gemäß Beispiel 16 - Stand der Technik - abgewischt wurde, ein gemäß Beispiel 16 behandeltes verzinktes Stahlblech, daneben ein gemäß Beispiel 17 - Stand der Technik - behandeltes verzinktes Stahlblech und ganz rechts ebenfalls ein Läppchen mit dem die Schicht aus Beispiel 17 abgewischt wurde. In der zweiten Zeile ist links - neben dem Hinweis auf Beispiel 16 und rechts daneben (neben dem Hinweis auf Beispiel 17) jeweils ein - gemäß Stand der Technik - beschichtetes verzinktes Stahlblech gezeigt.

[0092] Sichtbar ist eine milchige, weiß-grüne pulvige Beschichtung, die bereits ohne besonderen Druck mit einem weichen Lappen abwischbar (siehe Figur 4, obere Bildhälfte) ist. Das Beschichtungsverfahren des Standes der Technik selbst legt nahe, daß es sich bei dieser Schicht nicht um eine dem Substratblech fest anhaftende kompakte

EP 0 907 762 B1

oxidische Zink/Chrom-Konversionsschicht, sondern um einen im wesentlichen aus Chrom-Hydroxid bestehenden, lokaler aufliegenden Überzug handelt. Der pH-Wert muß für diese Beschichtung so hoch sein, daß die Ausfällungsgrenze für Chrom-Hydroxide bereits überschritten ist (Seite 26, Zeile 12 der EP 0034 040). Die Ausfällung von Chromhydroxid ist kinetisch gehemmt und wird durch das Eintauchen einer mehr oder weniger rauen Oberfläche gefördert. Daß der Schichtbildungsmechanismus ein anderer sein muß als bei den anderen Beispielen, kann man auch daran erkennen, daß mit (Bsp. 16 Stand der Technik) oder ohne (Bsp. 17) Komplexbildner mehr oder weniger das gleiche Ergebnis erzielt wurde. Beim praktischen Nachvollziehen der Beispiele 16 und 17 des Standes der Technik wurde auch festgestellt, daß die Schicht umso dicker, weicher und pulveriger wurde, je mehr Bleche in der Lösung beschichtet wurden. Es fiel auch im Bad immer mehr Chromhydroxid aus, was die Lebensdauer einer solchen Beschichtungslösung auf wenige Stunden begrenzt. Die erfundungsgemäß Schicht hingegen wird nur aus geeigneten "schnellen" Komplexen erzeugt und dies in einem deutlich sauren pH-Bereich. Die Lösung ist über Monate, vermutlich sogar Jahre hinweg stabil.

[0093] Die den Figuren 5 bis 36 zugrundeliegenden Messungen wurden mit einem Glimmentladungsspektrometer durchgeführt.

[0094] Das Element F und die Anionen konnten mit dieser Methode nicht analysiert werden. O,H,Cl und K konnten nicht quantifiziert werden.

[0095] In folgender Tabelle ist ersichtlich, für welche Konzentrationsbereiche die Kalibration Gültigkeit aufweist:

Element	Konzentration min. in	Konzentration max. in
C	0.0067	3.48
S	0.0055	0.168
Cr	0.0001	99.99
Ni	0.0001	99.99
Co	0.0001	7.00
Zn	0.0001	99.99
Na	0.0001	0.0068
N	0.0001	6.90
B	0.0001	0.040
Fe	0.0005	99.91

[0096] Die Probenzuordnung bei den Figuren 5 bis 36 ergibt sich aufgrund folgender Tabelle:

Probe Nr	Beschichtung	Bedingungen	Meßpunkt
1	Chromitierung auf Zn (gem. Erfind.)	60°C, 1 min, pH 2	A
			B
2		60°C, 2min, pH 2	A
			B
3		60°C, 1min, pH 2,5	A
4		60°C, 1,5min, pH 2,5	A
5		60°C, 2min, pH 2,5	A
6		100°C, 1min, pH 2	A
			B
			C
			D
7	Chromitierung auf Zn/Fe	60°C, 1min, pH 2	A
			B

(fortgesetzt)

Probe Nr	Beschichtung	Bedingungen	Meßpunkt
8	Blauchromatierung auf Zn	20°C, 30s, pH 1,8	A
9	Gelbchromatierung auf Zn	20°C, 45s, pH 1,8	A
			B

5 [0097] Fig. 37 zeigt eine Tabelle mit der Auswertung der Tiefenprofilmessungen, aus der hervorgeht, daß sämtliche
erfindungsgemäßen (Chromitierungs) Schichten eine Dicke von über 100 nm haben.

Patentansprüche

10 1. Chrom(VI)-freie, Chrom(III)-haltige und im wesentlichen zusammenhängende Konversionsschicht auf Zink oder
Zinklegierungen,
dadurch gekennzeichnet, daß

20 sie bereits ohne Silikat, Cer, Aluminium und Borat im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS bzw. ASTM B 117-73
bis Erstangriff nach DIN 50961 Kapitel 10 einen Korrosionsschutz von 100 bis 1000 h aufweist;

25 sie klar, transparent, farblos und grünlich-bunt irisierend ist;

30 sie eine Schichtdicke von 100 nm bis 1000 nm aufweist; und

35 sie hart, haftfest und wischfest ist; und

40 sie über die Konversionsschichtdicke bis zu einem Chromgehalt von 1%, bezogen auf Zink und Chrom in der
Konversionsschicht, einen durchschnittlichen Chromgehalt über 5% aufweist;

45 eine chromreiche Zone > 20% Chrom, bezogen auf Zink und Chrom in der Konversionsschicht, von mehr als
15 nm aufweist; und

50 einen Chrom-Index > 10 aufweist, wobei der Chromindex definiert ist als der durchschnittliche Chromgehalt
in %/100 in der Schicht > 1% Cr, multipliziert mit der Schichtdicke in nm.

55 2. Konversionsschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zur weiteren Steigerung des Korrosionsschutzes noch zusätzliche Komponenten enthält welche ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus:
Silikat, Cer, Aluminium und Borat;

60 zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und

65 Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

70 Polymeren, insbesondere organischen Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobalsiccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie

75 Mischungen aus diesen.

80 3. Konversionsschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Farbstoffe oder Farb-

pigmente enthält.

4. Verfahren zum Herstellen von chrom(VI)-freien Konversionsschichten wenigstens mit dem Korrosionsschutz von herkömmlichen chrom(VI)-haltigen Gelbchromatierungen, wobei
 5 man eine Metalloberfläche mit einer Lösung aus wenigstens einem Chrom(III)-Komplex sowie wenigstens einem Salz behandelt;
dadurch gekennzeichnet, daß

10 Chrom(III) in einer Konzentration von 5 bis 100 g/l vorliegt; und

man einen Chrom(III)-Komplex mit einer Chelatligandenaustauschkinetik einsetzt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist.

15 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Metalloberfläche eine solche von Zink oder Zinklegierungen, insbesondere mit Eisen, ist.
 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80° C, bevorzugt 30 bis 60° C, besonders bevorzugt 40 bis 60° C, behandelt.

20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chelatliganden des Chrom(III)-Komplexes ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus:

25 Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und

ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und

30 Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate; sowie

deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H₂O und/oder

35 das Verfahren mehrfach auf der zu passivierenden Oberfläche durchgeführt wird.

35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein bei 20 bis 100°C arbeitendes Chromatierungsverfahren mit Spülwasserrückführung über wenigstens 2 kaskadierte Spülstufen ist.

40 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer der Spülstufen eine Blauchromatierung erfolgt.

45 10. Verwendung von Chrom(III)-haltigen Lösungen, wobei das Chrom(III) in Form wenigstens eines Komplexes mit einer Chelatligandenaustauschkinetik vorliegt, die schneller als die Fluoridaustauschkinetik in Chrom(III)-Fluorokomplexen ist; und

Chrom(III) in einer Konzentration von 5 bis 100 g/l vorliegt,

50 als Passivierungsbad für Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen, wobei es als passivierende Komponente im wesentlichen Chrom(III) enthält.

50 11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zinklegierungen solche mit Eisen sind.

55 12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Chrom(III)-Komplex ausgewählt wird aus Komplexen mit Chrom (III) und wenigstens einem Chelatliganden aus der Gruppe bestehend aus:

Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebazinsäure; und

ferner, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure; und

weiteren Chelatliganden wie Acetylaceton, Harnstoff, Harnstoffderivate; sowie

5 deren geeignete Mischungen, sowohl untereinander als auch in gemischten Komplexen mit anorganischen Anionen und H₂O.

10 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen weitere Zusätze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Versiegelungen, Dewatering-Fluids; und

zusätzlichen Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertigen Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; und

15 Anionen, insbesondere Halogenidionen, insbesondere Chloridionen; schwefelhaltige Ionen, insbesondere Sulfationen, Nitrationen; phosphorhaltige Ionen, insbesondere Phosphationen, Diphosphationen, lineare und/oder cyclische Oligophosphationen, lineare und/oder cyclische Polyphosphationen, Hydrogenphosphationen; Carbonsäureanionen; und siliziumhaltige Anionen, insbesondere Silikatanionen; und

20 Polymeren, insbesondere organische Polymeren, Korrosionsinhibitoren; Kieselsäuren, insbesondere kolloidalen oder dispergierten Kieselsäuren; Tensiden; Diolen, Triolen, Polyolen; organischen Säuren, insbesondere Monocarbonsäuren; Aminen; Kunststoffdispersionen; Farbstoffen, Pigmente, insbesondere Ruß, Pigmentbildner, insbesondere metallische Pigmentbildner; Aminosäuren, insbesondere Glycin; Siccativen, insbesondere Cobaltsiccativen; Dispergierhilfsstoffen; sowie

25 Mischungen aus diesen.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Chrom(III) in einer Konzentration von 5 g/l bis 80 g/l, insbesondere von 5 g/l bis 60 g/l, besonders bevorzugt von 10 g/l bis 30 g/l, vorzugsweise 20 g/l, vorliegt.

30 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen einen pH-Wert zwischen 1,5 und 3 aufweisen.

35 16. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen 20 g/l Chrom (III) enthalten und einen pH-Wert von 2 bis 2,5 aufweisen.

40 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen eine Badtemperatur von 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80° C, bevorzugt 30 bis 60° C, besonders bevorzugt 40 bis 60° C aufweisen.

45 18. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Gegenstände zwischen 15 und 200 Sekunden, insbesondere zwischen 15 und 100 Sekunden, vorzugsweise 30 Sekunden in die Chrom(III)-haltigen Lösungen eingetaucht werden.

Claims

1. A chromium(VI)-free, chromium(III)-containing and substantially coherent conversion layer on zinc or zinc alloys, characterised in that

50 even in the absence of silicate, cerium, aluminum and borate it presents a corrosion protection of approx. 100 to 1000 h in the salt spray test according to DIN 50021 SS or ASTM B 117-73 until first attack according to DIN 50961 Chapter 10;

55 it is clear, transparent, colorless and presents a greenish, multicolored iridescence;

it has a layer thickness of 100 nm to 1000 nm; and

it is hard, adheres well and is resistant to wiping; and

it has across the conversion layer thickness a chromium content of up to approx. 1 %, in relation to zinc and chromium in the conversion layer an average chromium content of more than approx. 5%;

5 it has a chromium-rich zone > 20% chromium, in relation to zinc and chromium in the conversion layer, of more than approx. 15 nm; and

10 it has a chromium index > 10, wherein the chromium index is defined as the average chromium content in %/100 in the layer > 1% Cr, multiplied by the layer thickness in nm.

2. A conversion layer according to claim 1, **characterised in that** it contains, for further enhanced corrosion protection, additional components selected from the group consisting of: silicate, cerium, aluminum and borate;

15 additional metal compounds, in particular 1- to 6-valent metal compounds, for example compounds of Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, lanthanides, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; and

20 anions, in particular halide ions, in particular chloride ions; sulfurous ions, in particular sulfate ions, nitrate ions; phosphoric ions, in particular phosphate ions, diphosphate ions, linear and/or cyclic oligophosphate ions, linear and/or cyclic polyphosphate ions, hydrogen phosphate ions; carboxylic acid anions; and silicon-containing anions, in particular silicate anions; and

25 polymers, in particular organic polymers, corrosion inhibitors; silicic acids, in particular colloidal or disperse silicic acids; surfactants; diols, triols, polyols; organic acids, in particular monocarboxylic acids; amines; plastics dispersions; dyes, pigments, in particular carbon black, chromogenic agents, in particular metallic chromogenic agents; amino acids, in particular glycine; siccatives, in particular cobalt siccatives; dispersing agents; and

30 mixtures thereof.

3. A conversion layer according to any one of claims 1 or 2, **characterised in that** it contains dyes or color pigments.

4. A method for producing chromium(VI)-free conversion layers affording at least the corrosion protection of conventional chromium(VI)-containing yellow chromations, wherein
35 a metallic surface is treated with a solution of at least one chromium(III) complex and at least one salt; **characterised in that**

chromium(III) is present in a concentration of 5 to 100 g/l; and

40 a chromium(III) complex is used having chelate ligand replacement kinetics more rapid than the fluoride replacement kinetics in chromium(III)-fluorocomplexes.

5. A method according to claim 4, **characterised in that** said metallic surface is one of zinc or zinc alloys, in particular with iron.

45 6. A method according to claim 4 or 5, **characterised in that** treatment is carried out at a temperature of 20 to 100°C, preferably 20 to 80°C, in a preferred manner 30 to 60°C, in a particularly preferred manner 40 to 60°C.

7. A method according to any one of claims 4 to 6, **characterised in that** the chelate ligands of the chromium(III) complex are selected from the group consisting of:

50 dicarboxylic acids, tricarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, in particular oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebamic acid; and

furthermore, maleic acid, phthalic acid, terephthalic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, ascorbic acid; and
55 acetylacetone, urea, urea derivatives; as well as

suitable mixtures thereof, among each other as well as in mixed complexes with inorganic anions and H₂O and/or

the method is performed repeatedly on the surface to be passivated.

5 8. A method according to any one of claims 4 or 7, **characterised in that** it is a chromate coating method operating at 20 to 100°C with rinsing water recycling over at least 2 cascaded rinsing stages.

10 9. A method according to claim 8, **characterised in that** a blue chromation is performed in one of the rinsing stages.

15 10. Use of chromium(III)-containing solutions, wherein the chromium(III) is present in the form of at least one complex having chelate ligand replacement kinetics more rapid than the fluoride replacement kinetics in chromium(III)-fluorocomplexes; and

chromium(III) is present in a concentration of 5 to 100 g/l,

as a passivation bath for surfaces of zinc or zinc alloys, wherein it substantially contains chromium(III) as a passivating component.

20 11. Use according to claim 10, **characterised in that** the zinc alloys are zinc alloys with iron.

12. Use according to claim 10 or 11, **characterised in that** the chromium(III) complex is selected from complexes with chromium(III) and at least one chelate ligand from the group consisting of:

25 dicarboxylic acids, tricarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, in particular oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic acid; and

furthermore, maleic acid, phthalic acid, terephthalic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, ascorbic acid; and

30 further chelate ligands such as acetylacetone, urea, urea derivatives; as well as

suitable mixtures thereof, among each other as well as in mixed complexes with inorganic anions and H₂O.

35 13. Use according to any one of claims 10 to 12, **characterised in that** the solutions contain further additives selected from the group consisting of: sealers, dewatering fluids; and

additional metal compounds, in particular 1- to 6-valent metal compounds, for example compounds of Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, lanthanides, Zr; Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; and

40 anions, in particular halide ions, in particular chloride ions; sulfurous ions, in particular sulfate ions, nitrate ions; phosphoric ions, in particular phosphate ions, diphosphate ions, linear and/or cyclic oligophosphate ions, linear and/or cyclic polyphosphate ions, hydrogen phosphate ions; carboxylic acid anions; and silicon-containing anions, in particular silicate anions; and

45 polymers, in particular organic polymers, corrosion inhibitors; silicic acids, in particular colloidal or disperse silicic acids; surfactants; diols, triols, polyols; organic acids, in particular monocarboxylic acids; amines; plastics dispersions; dyes, pigments, in particular carbon black, chromogenic agents, in particular metallic chromogenic agents; amino acids, in particular glycine; siccatives, in particular cobalt siccatives; dispersing agents; as well as

50 mixtures thereof.

14. Use according to any one of claims 10 to 13, **characterised in that** chromium(III) is present in a concentration of 5 g/l to 80 g/l, in particular of 5 g/l to 60 g/l, in a particularly preferred manner of 10 g/l to 30 g/l, preferably 20 g/l.

55 15. Use according to any one of claims 10 to 14, **characterised in that** the solutions have a pH between 1.5 and 3.

16. Use according to any one of claims 10 to 15, **characterised in that** the solutions contain 20 g/l chromium(III) and

have a pH of 2 to 2.5.

17. Use according to any one of claims 10 to 16, **characterised in that** the solutions have a bath temperature of 20 to 100°C, preferably 20 to 80°C, in a preferred manner 30 to 60°C, in a particularly preferred manner 40 to 60°C.

5 18. Use according to any one of claims 10 to 17, **characterised in that** the objects to be treated are immersed into the chromium(III)-containing solutions for between 15 and 200 seconds, in particular between 15 and 100 seconds, preferably 30 seconds.

10

Revendications

1. Couche de conversion exempte de chrome(VI), contenant du chrome (III) et substantiellement cohérente sur zinc ou alliages de zinc,
15 **caractérisée en ce que**

celle-ci présente une protection à la corrosion de 100 à 1000 h, même en l'absence de silicate, de cérium, d'aluminium et de borate, dans l'essai au brouillard salin d'après les normes DIN 50021 SS ou ASTM B 117-73 jusqu'à la première attaque d'après la norme DIN 50961 chapitre 10;

20

elle est claire, transparente, sans couleur et présente une irisation multicolore verte;

elle possède une épaisseur de couche de 100 nm à 1000 nm; et

25

elle est dure, adhère bien et résiste au frottement; et

elle présente, à travers l'épaisseur de la couche de conversion, une teneur en chrome allant jusqu'à environ 1%, par rapport au zinc et au chrome dans la couche de conversion une teneur moyenne en chrome de plus de 5%;

30

elle présente une zone riche en chrome > 20% de chrome, par rapport au zinc et au chrome dans la couche de conversion, de plus de 15 nm; et

35

elle présente un index de chrome > 10, où l'index de chrome est défini de telle sorte que la teneur moyenne en chrome en %/100 dans la couche > 1% Cr, multiplié par l'épaisseur en nm.

2. Couche de conversion selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle contient**, pour augmenter encore plus la protection contre la corrosion, des composantes supplémentaires sélectionnées du groupe composé de: silicate, cérium, aluminium et borate;

40

des composés de métaux supplémentaires, en particulier ceux de valence 1 à 6 comme par exemple les composés de Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, lanthanides, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; et

45

des anions, en particulier des ions d'halogénures, en particulier des ions de chlorures; des ions sulfureux, en particulier des ions de sulfates, des ions de nitrates; des ions phosphorés, en particulier des ions de phosphates, des ions de diphosphates, des ions d'oligophosphates linéaires et/ou cycliques, des ions de polyphosphates linéaires et/ou cycliques, des ions de phosphates d'hydrogène; des anions d'acides carboxyliques; et des anions silicieux, en particulier des anions de silicates; et

50

des polymères, en particulier des polymères organiques, des inhibiteurs de corrosion; des acides siliciques, en particulier des acides siliciques colloïdaux ou dispersés; des tensioactifs; des diols, des triols, des polyols; des acides organiques, en particulier des acides monocarboxyliques; des amines; des dispersions plastiques; des colorants, des pigments, en particulier le noir de carbone, des agents chromogènes, en particulier des agents chromogènes métalliques; des aminoacides, en particulier la glycine; des siccatis, en particulier des siccatis au cobalt; des agents de dispersion; ainsi que

55

des mélanges de ceux-ci.

3. Couche de conversion selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle contient des colorants ou des pigments de couleur.**

5. Procédé pour la production de couches de conversion exemptes de chrome(VI) procurant au moins la protection anti-corrosion des chromatations jaunes conventionnelles contenant du chrome(VI), où une surface métallique est traitée avec une solution d'au moins un complexe de chrome(III) et d'au moins un sel; **caractérisé en ce que**

10 le chrome(III) est présent dans une concentration de 5 à 100 g/l; et

15 l'on utilise un complexe de chrome(III) ayant une cinétique de remplacement des ligands de chélate plus rapide que la cinétique de remplacement de fluoride dans les complexes fluorés de chrome(III).

20 5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la surface métallique est de zinc ou d'un alliage de zinc, en particulier avec du fer.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** le traitement est effectué à une température entre 20 et 100°C, de préférence entre 20 et 80°C, de manière préférentielle entre 30 et 60°C, de manière particulièrement préférée entre 40 et 60°C.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** les ligands de chélate du complexe de chrome(III) sont choisis du groupe composé :

d'acides dicarboxyliques, d'acides tricarboxyliques, d'acides hydroxycarboxyliques, en particulier d'acide oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaique, sébacique; et

30 en outre d'acide maléique, d'acide phthalique, d'acide téraphthalique, d'acide tartrique, d'acide citrique, d'acide malique, d'acide ascorbique; et

35 d'acétyl-acétone, d'urée, des dérivés d'urée ainsi que de leurs mélanges appropriés, non seulement entre eux, mais aussi dans des complexes mélangés avec des anions inorganiques et H₂O et/ou le procédé est appliqué plusieurs fois sur la surface à rendre passive.

40 8. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 7, **caractérisé en ce que** celui-ci est un procédé de chromatation opérant à des températures de 20 à 100°C qui retraite l'eau de rinçage en passant par au moins 2 phases de rinçage en cascade.

45 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'il se produit une chromatation bleue dans l'une des phases de rinçage.**

10. Utilisation de solutions contenant du chrome(III), où le chrome(III) est présent sous la forme d'au moins un complexe ayant une cinétique de remplacement des ligands de chélate qui est plus rapide que la cinétique de remplacement de fluoride dans les complexes fluorés de chrome(III); et

50 le chrome(III) est présent dans une concentration de 5 à 100 g/l, en tant que bain de passivation pour des surfaces de zinc ou des alliages de zinc, où il contient essentiellement du chrome(III) comme composante passivante.

11. Utilisation selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les alliages de zinc sont des alliages avec du fer.

55 12. Utilisation selon la revendication 10 ou 11, **caractérisée en ce que** le complexe de chrome(III) est sélectionné à partir de complexes ayant du chrome(III) et au moins un ligand de chélate du groupe composé :

d'acides dicarboxyliques, d'acides tricarboxyliques, d'acides hydroxycarboxyliques, en particulier d'acide oxa-

lique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique; et
 en outre d'acide maléique, d'acide phthalique, d'acide téréphthalique, d'acide tartrique, d'acide citrique, d'acide malique, d'acide ascorbique; et
 5 d'autres ligands de chélate tels que l'acétyl-acétone, l'urée, les dérivés d'urée; ainsi que
 de leurs mélanges appropriés, non seulement entre eux mais aussi dans des complexes mélangés avec des
 10 anions inorganiques et H₂O.

10 13. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 12, **caractérisée en ce que** les solutions contiennent d'autres additifs sélectionnés du groupe composé: de revêtements scellants, de liquides déshydratants; et

15 des composés de métaux supplémentaires, en particulier ceux de valence 1 à 6 comme par exemple des composés de Na, Ag, Al, Co, Ni, Fe, Ga, In, lanthanides, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W; et

20 des anions, en particulier des ions d'halogénures, en particulier des ions de chlorures; des ions sulfureux, en particulier des ions de sulfates, des ions de nitrates; des ions phosphorés, en particulier des ions de phosphates, de diphosphates, des ions d'oligophosphates linéaires et/ou cycliques, des ions de polyphosphates linéaires et/ou cycliques, des ions de phosphates d'hydrogène; des anions d'acides carboxyliques; et des anions silicieux, en particulier des anions de silicates; et

25 des polymères, en particulier des polymères organiques, des inhibiteurs de corrosion; des acides siliciques, en particulier des acides siliciques colloïdaux ou dispersés; des tensioactifs; des diols, des triols, des polyols; des acides organiques, en particulier des acides monocarboxyliques; des amines; des dispersions plastiques; des colorants, des pigments, en particulier le noir de carbone, des agents chromogéniques, en particulier des agents chromogéniques métalliques; des aminoacides, en particulier la glycine; des siccatisifs, en particulier des siccatisifs au cobalt; des agents de dispersion; ainsi que

30 des mélanges de ceux-ci.

35 14. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 13, **caractérisée en ce que** le chrome(III) est présent dans une concentration de 5 g/l à 80 g/l, particulièrement de 5 g/l à 60 g/l, de manière particulièrement préférée de 10 g/l à 30 g/l, de manière préférentielle de 20 g/l.

35 15. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 14, **caractérisée en ce que** les solutions présentent un pH compris entre 1,5 et 3.

40 16. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 15, **caractérisée en ce que** les solutions contiennent 20 g/l de chrome(III) et ont un pH de 2 à 2,5.

45 17. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 16, **caractérisée en ce que** les solutions présentent une température de bain de 20 à 100°C, préférablement de 20 à 80°C, de manière préférée de 30 à 60°C, de manière particulièrement préférée de 40 à 60°C.

50 18. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 17, **caractérisée en ce que** les objets à traiter sont immersés dans les solutions contenant du chrome(III) pendant un laps de temps compris entre 15 et 200 secondes, en particulier entre 15 et 100 secondes, préférablement de 30 secondes.

Fig. 1

Farbvergleich unterschiedlicher Passivschichten



Substrat:

Verzinkte Schrauben

Blauchromatierung :

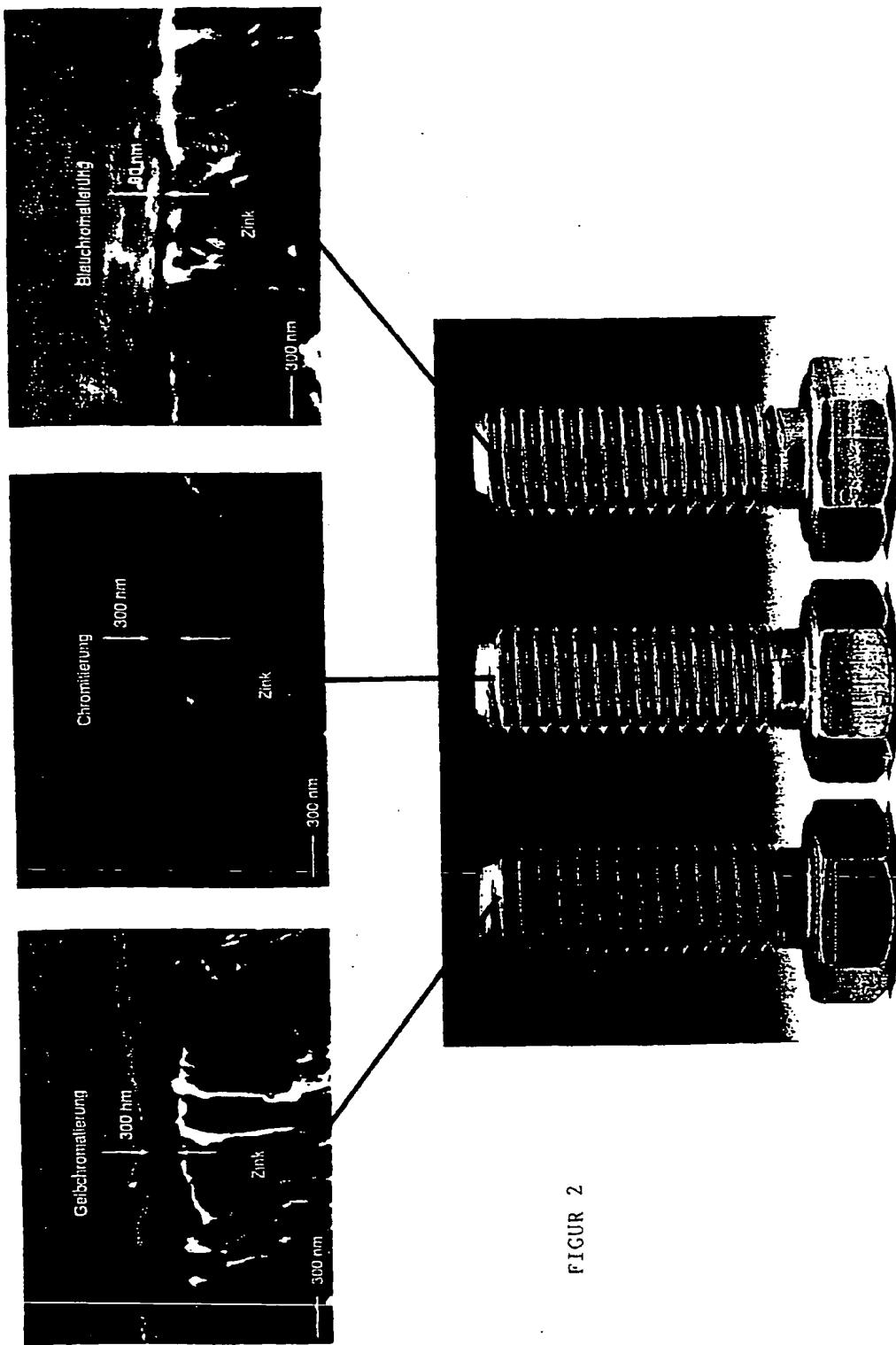
Linke Bildhälfte

Erfindungsgemäß:

Mitte

Gelbchromatierung:

Rechte Bildhälfte



FIGUR 2

Fig. 3

Bandbreite der Irisfarbe gemäß der vorliegenden Erfindung
(auf verzinkten Schrauben)

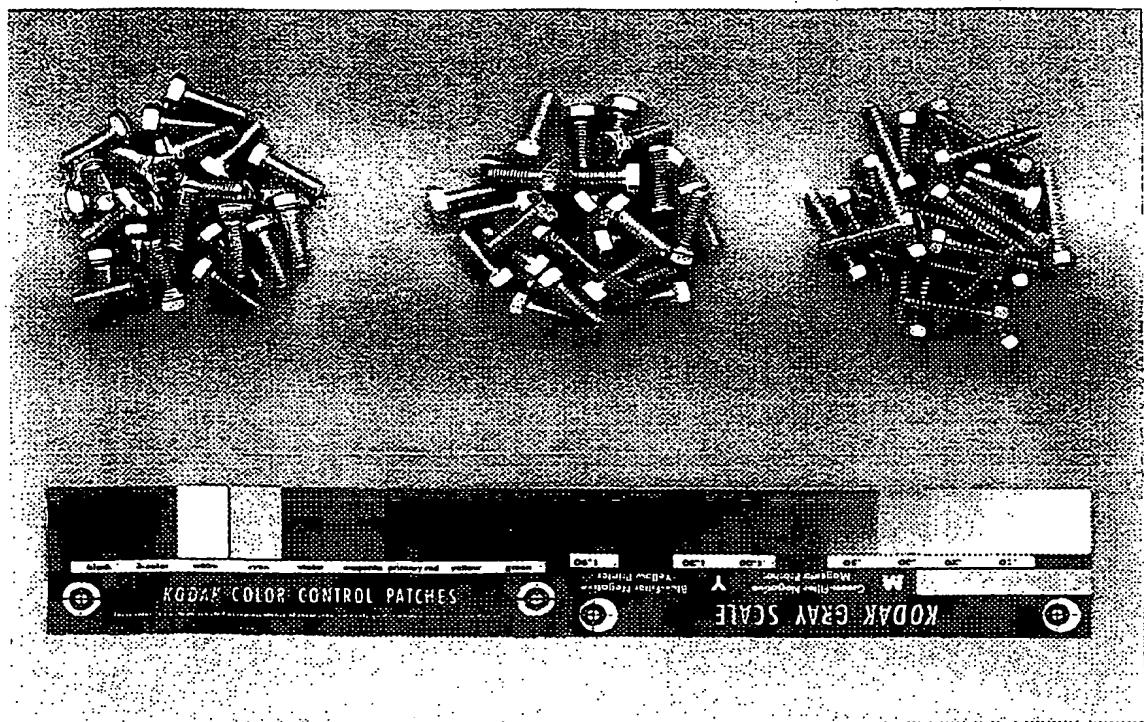
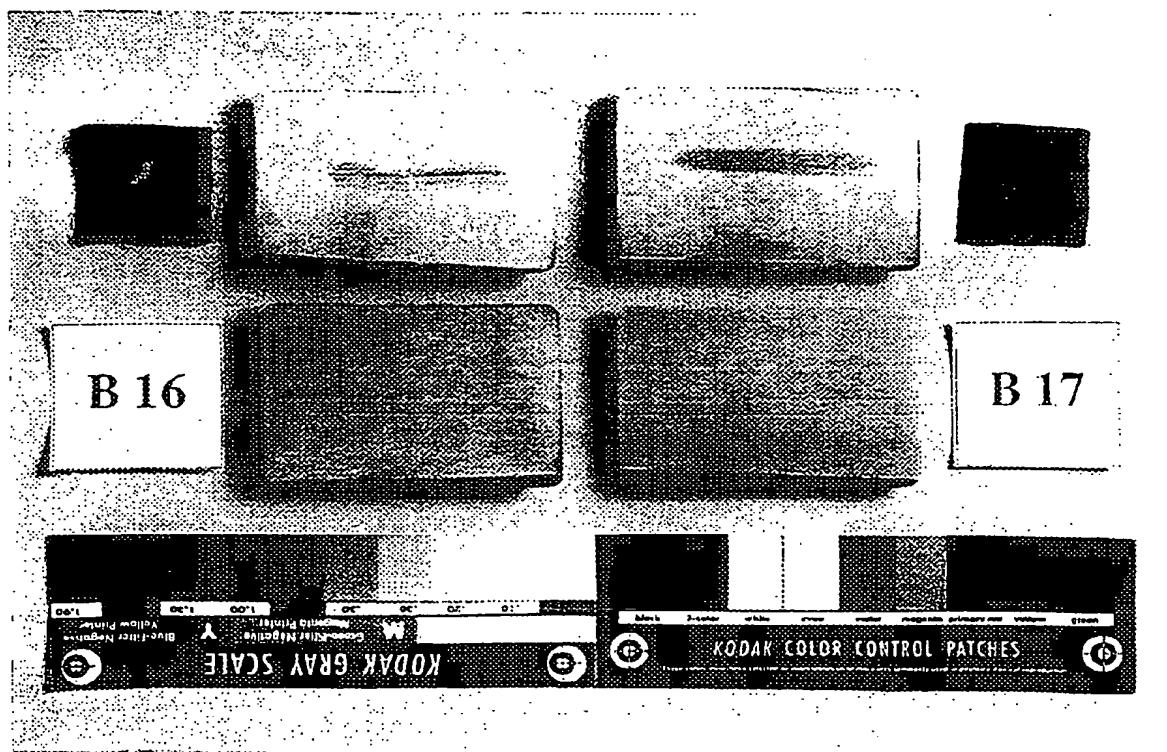


Fig. 4

Vergleichsversuch mit EP 0 034 040

Beispiel 16

Beispiel 17



In der oberen Bildhälfte ist jeweils links und rechts außen ein schwarzes Läppchen gezeigt, mit welchem die Abriebe auf den Blechen in der oberen Bildhälfte erzielt wurden. Schichtteile befinden sich - als weiße Flecken erkennbar - auf beiden Läppchen. Die untere Bildhälfte zeigt die unversehrten Schichten des Standes der Technik.

Substrat: Verzinktes Stahlblech.

Diagramm 1

FIGUR 5

Muster 1, Messposition A

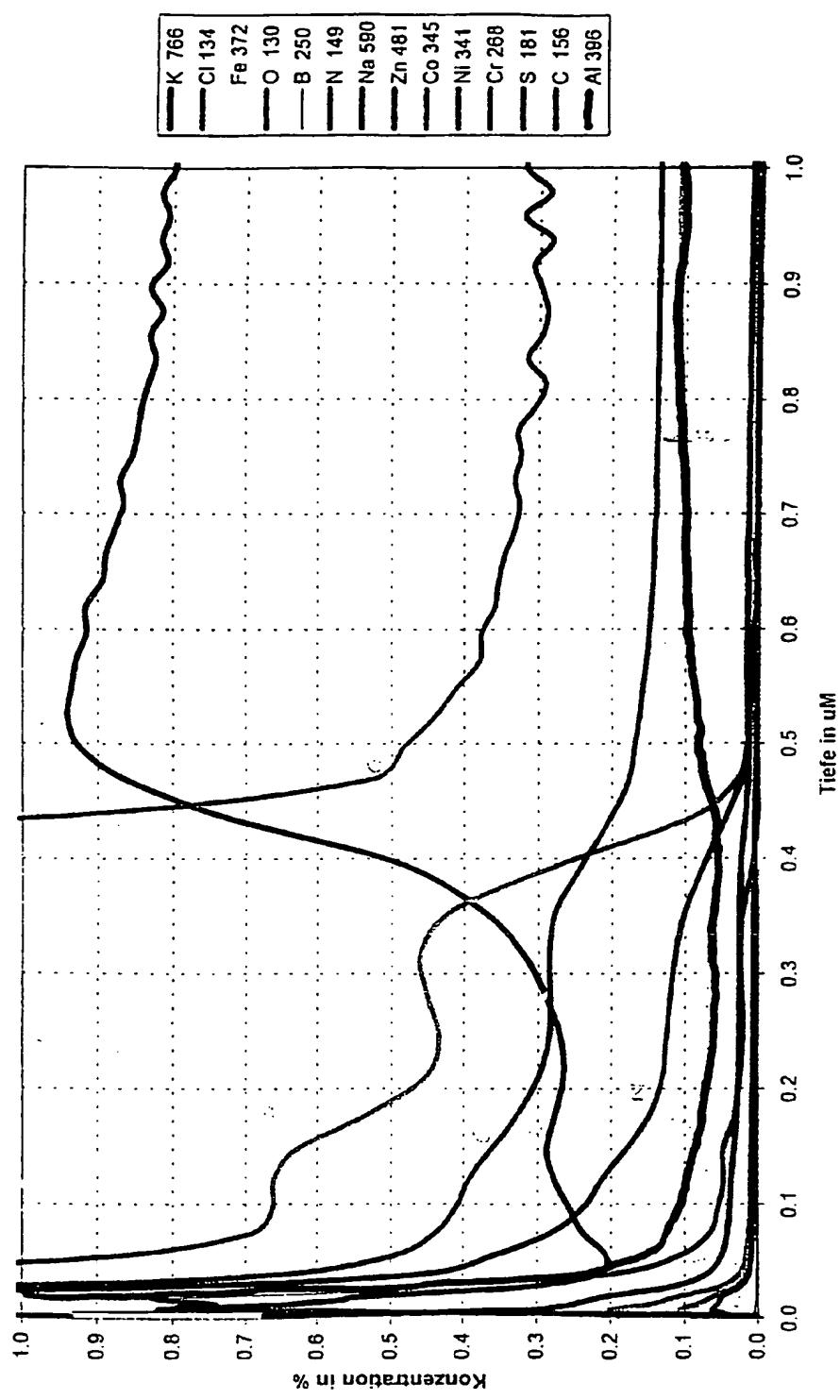


Diagramm2

FIGUR 6

Muster 1, Messposition A

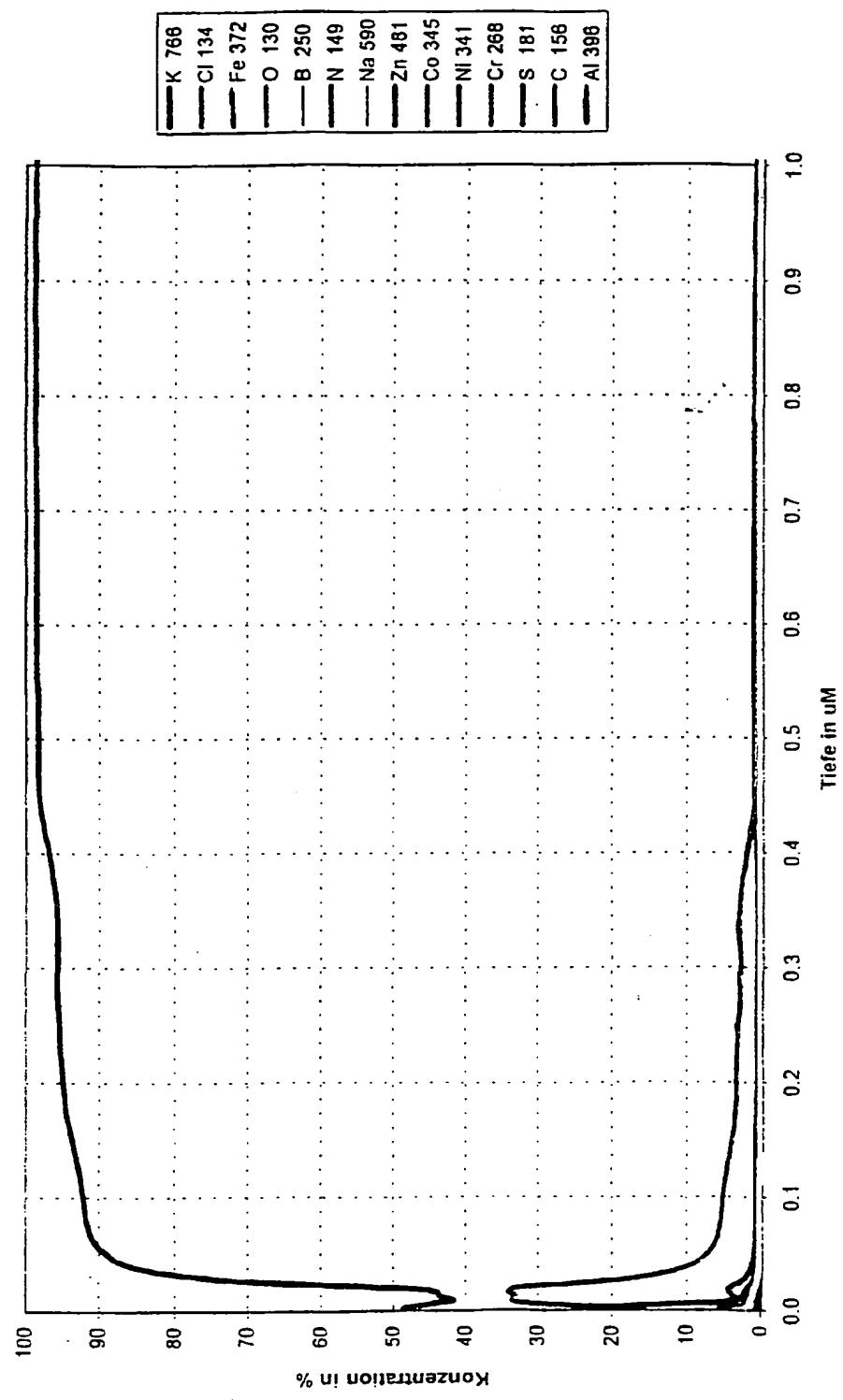


Diagramm 1

FIGUR 7

Probe 1, Messposition B

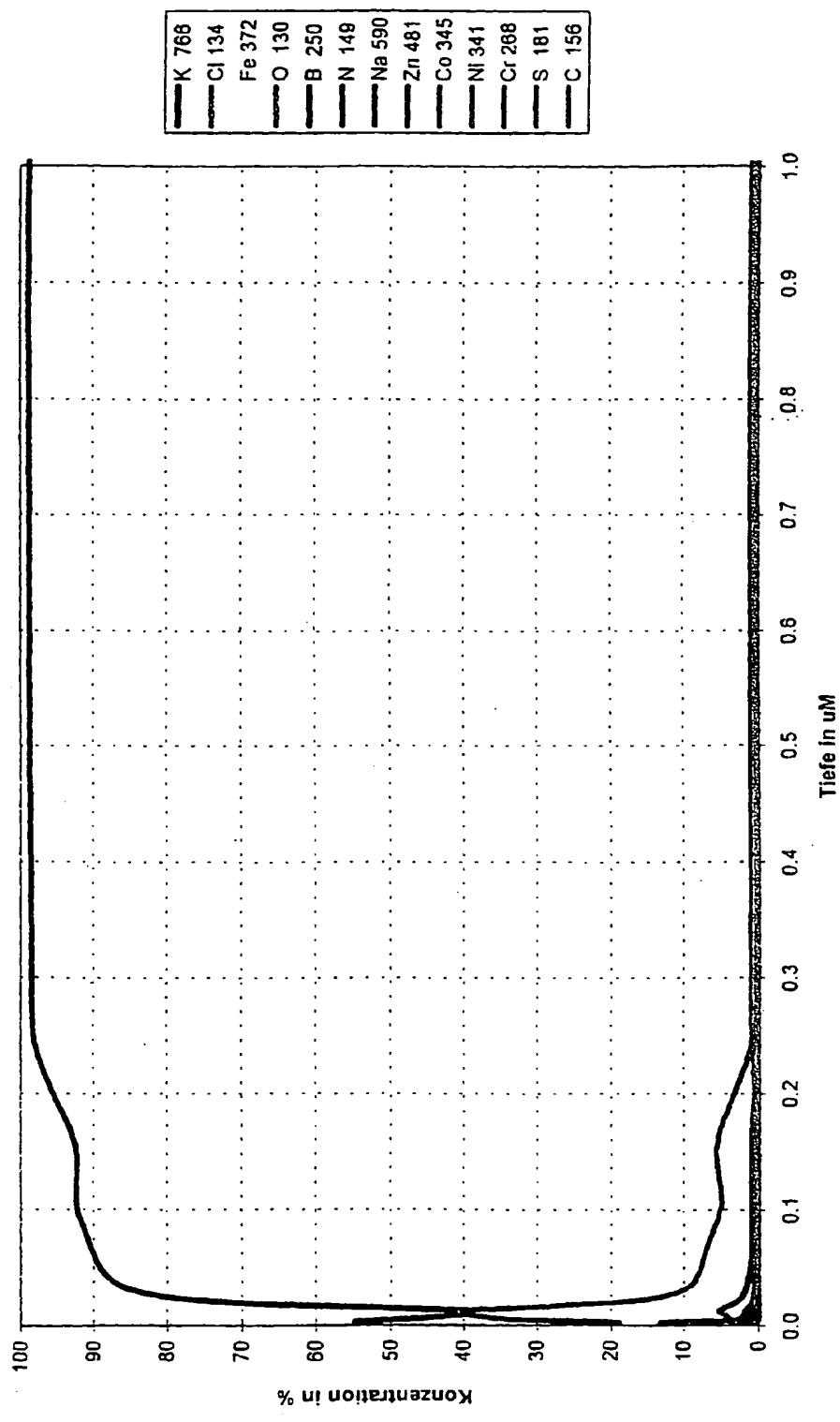
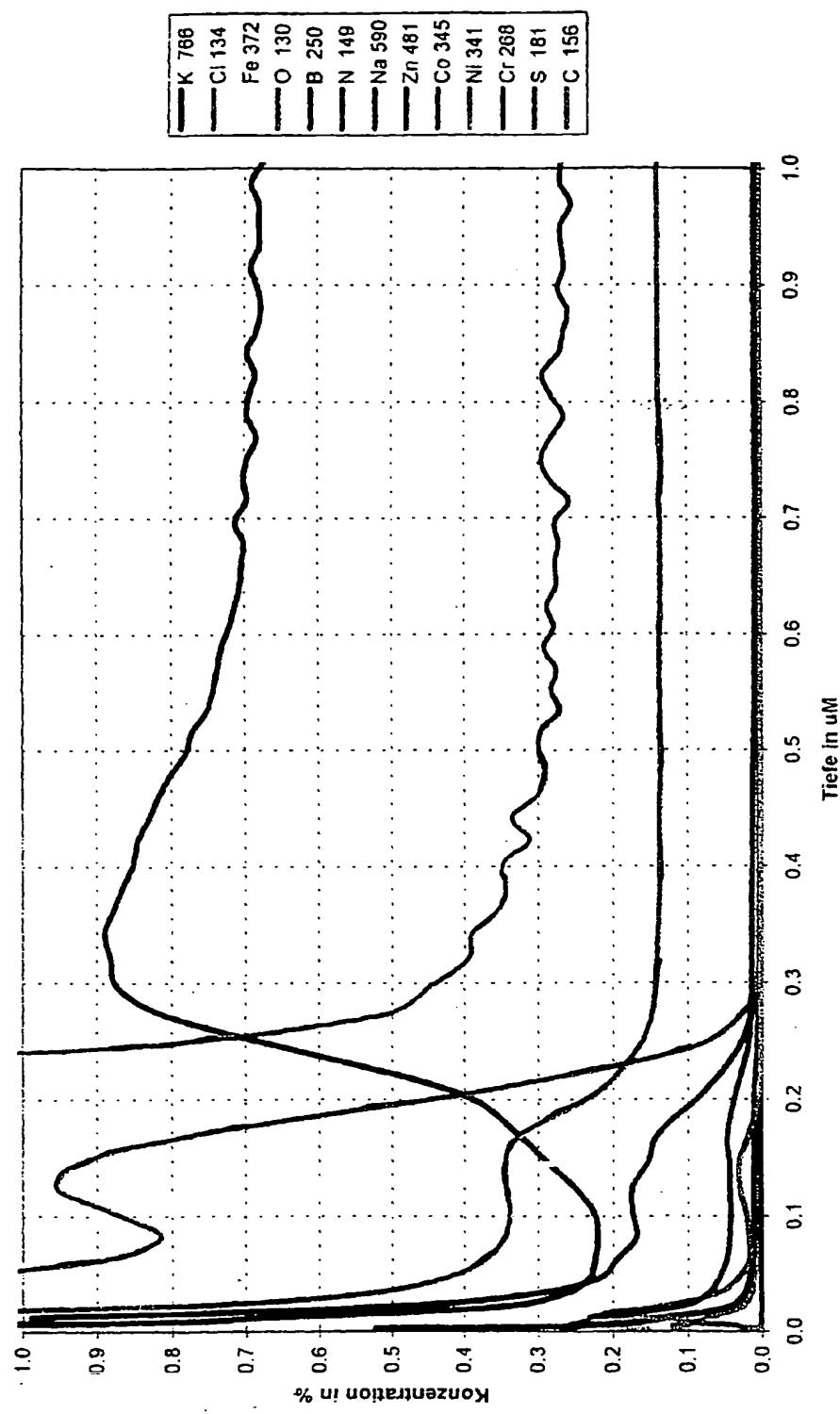


Diagramm2

FIGUR 8

Probe 1, Messposition B

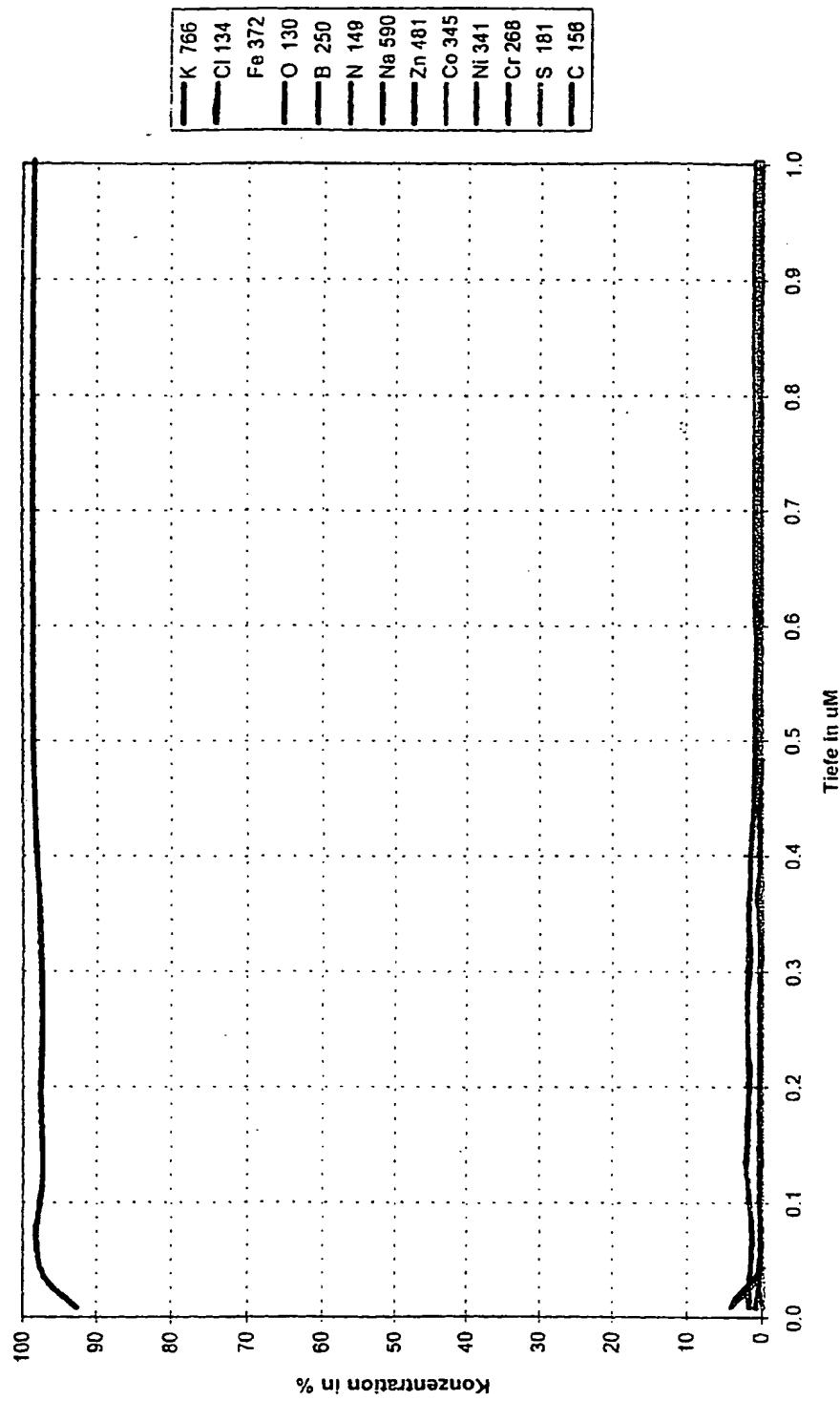


EP 0 907 762 B1

Diagramm1

FIGUR 9

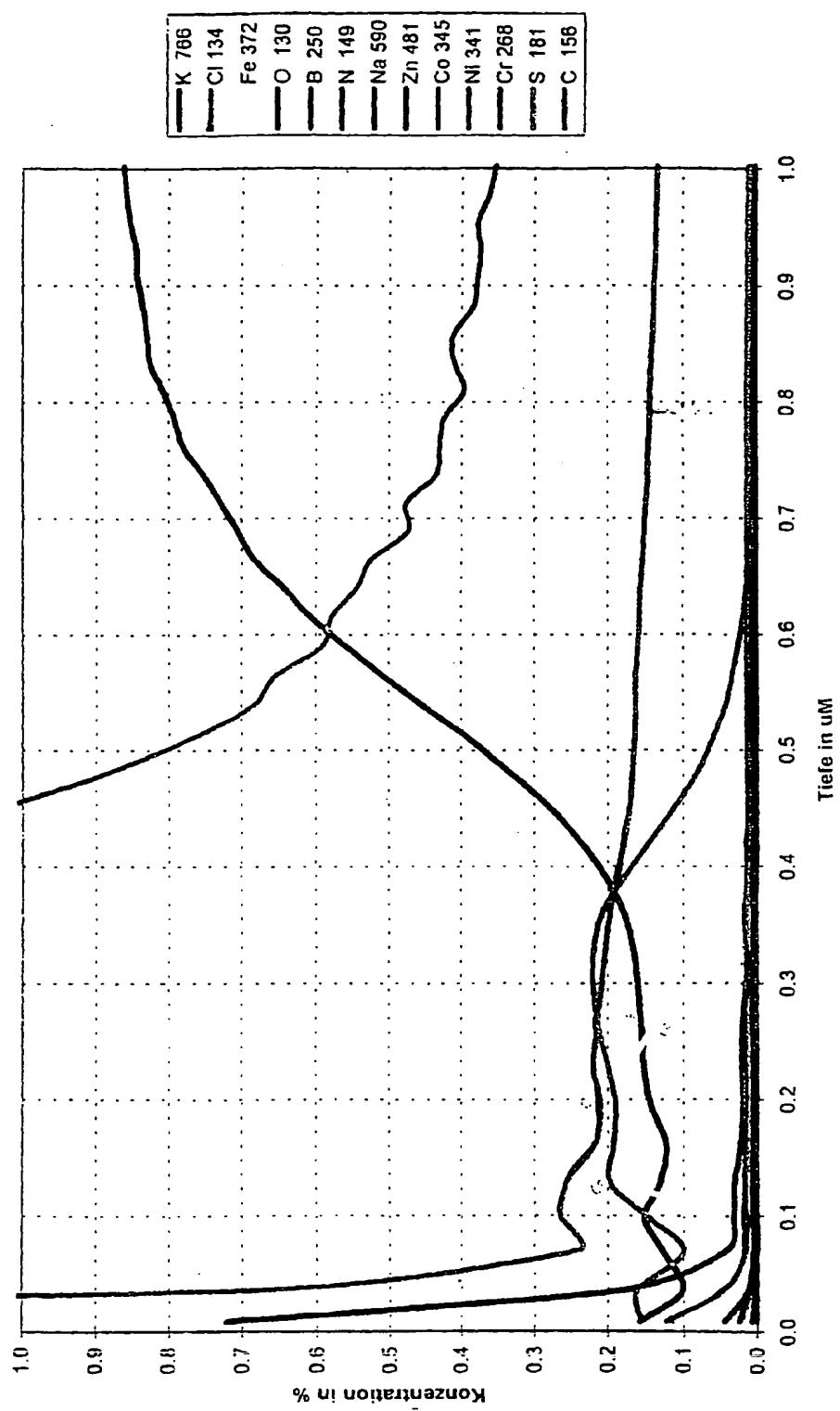
Probe 2, Messposition A



FIGUR 10

Diagramm 2

Probe 2, Messposition A



FIGUR 11

Diagramm1

Probe 2, Messposition B

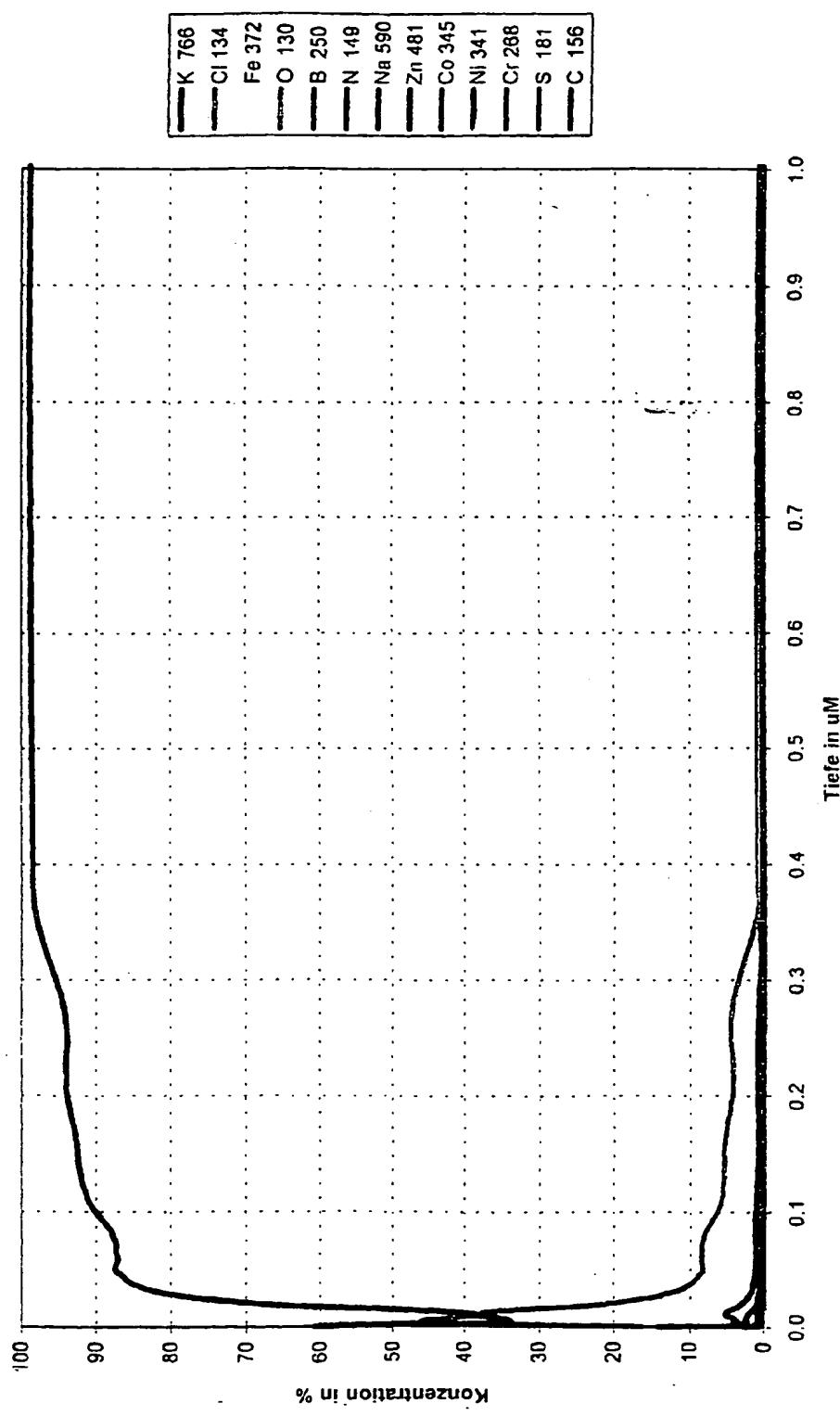


Diagramm2

FIGUR 12

Probe 2, Messposition B

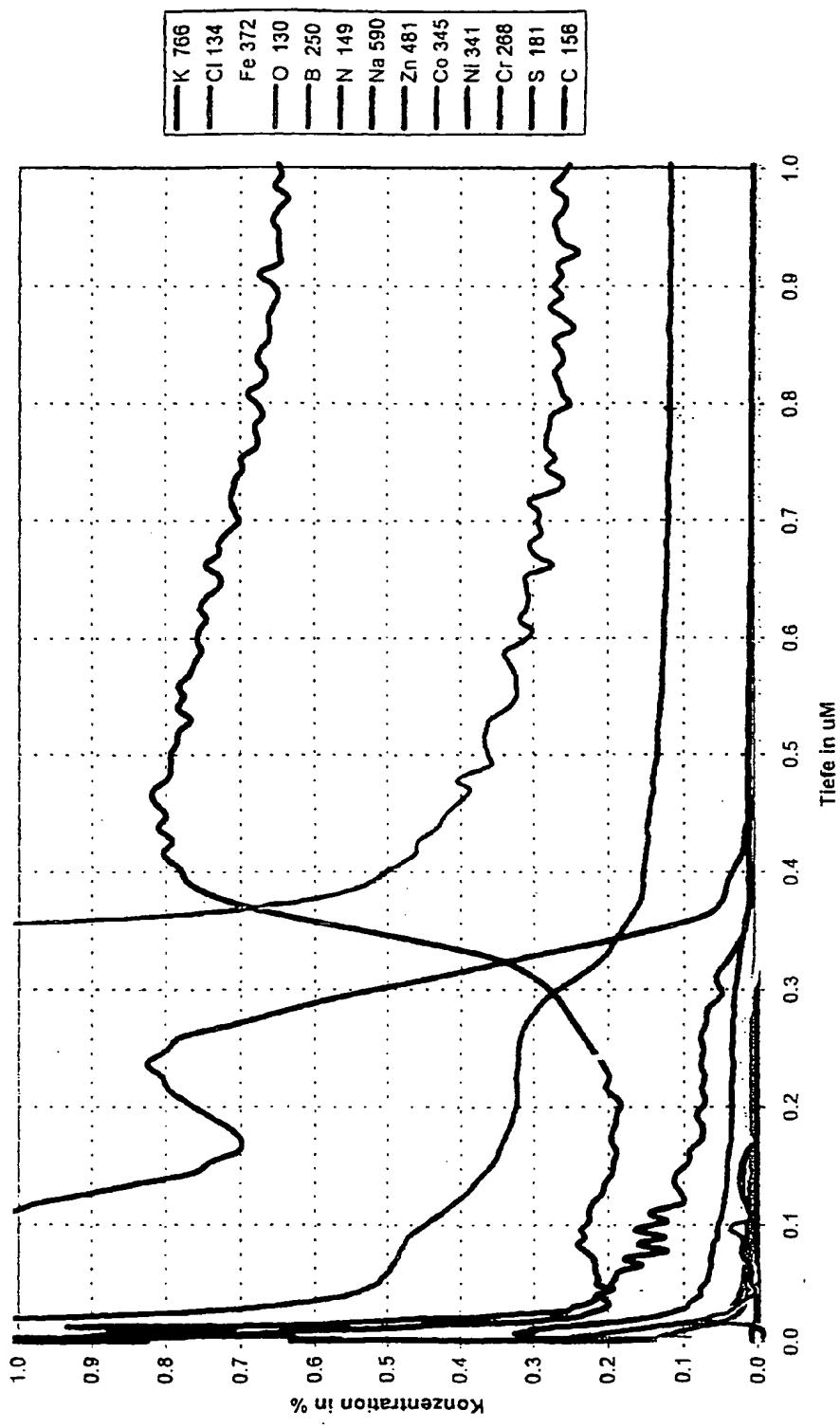


Diagramm1

FIGUR 13

Probe 3, Messposition A

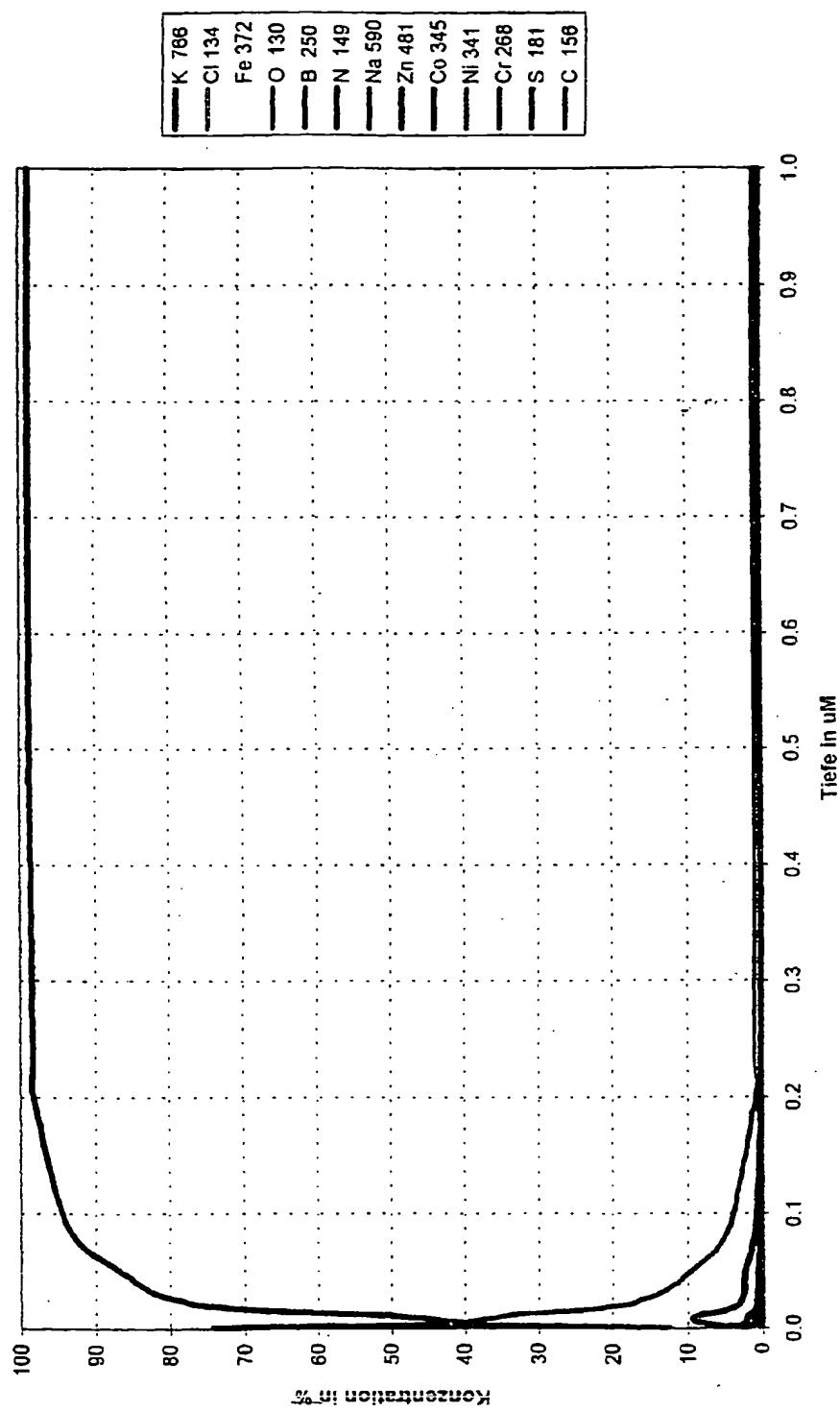


Diagramm2

FIGUR 14

Probe 3, Messposition A

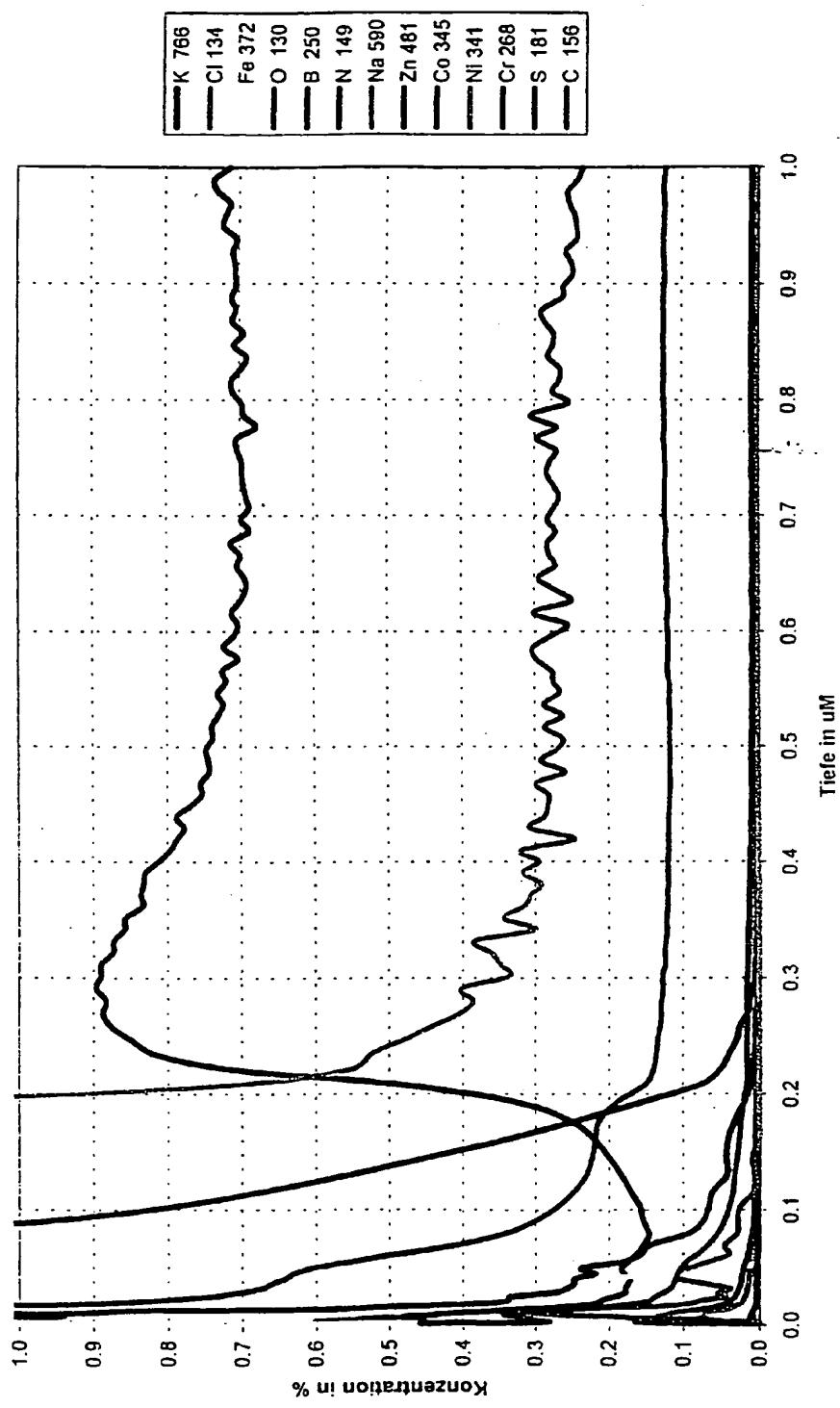


Diagramm1

FIGUR 15

Probe 4, Messpunkt A

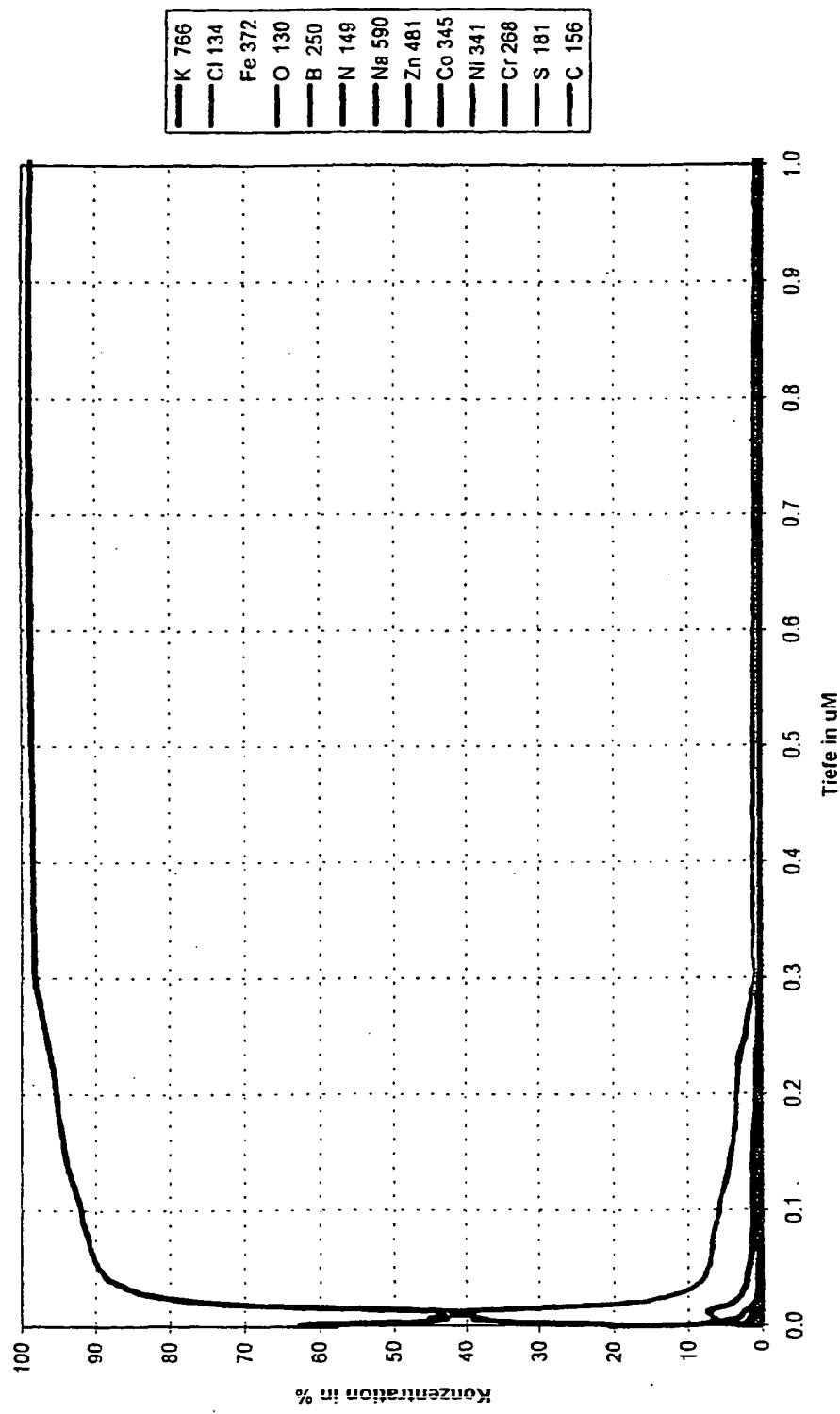


Diagramm2

FIGUR 16

Probe 4, Messpunkt A

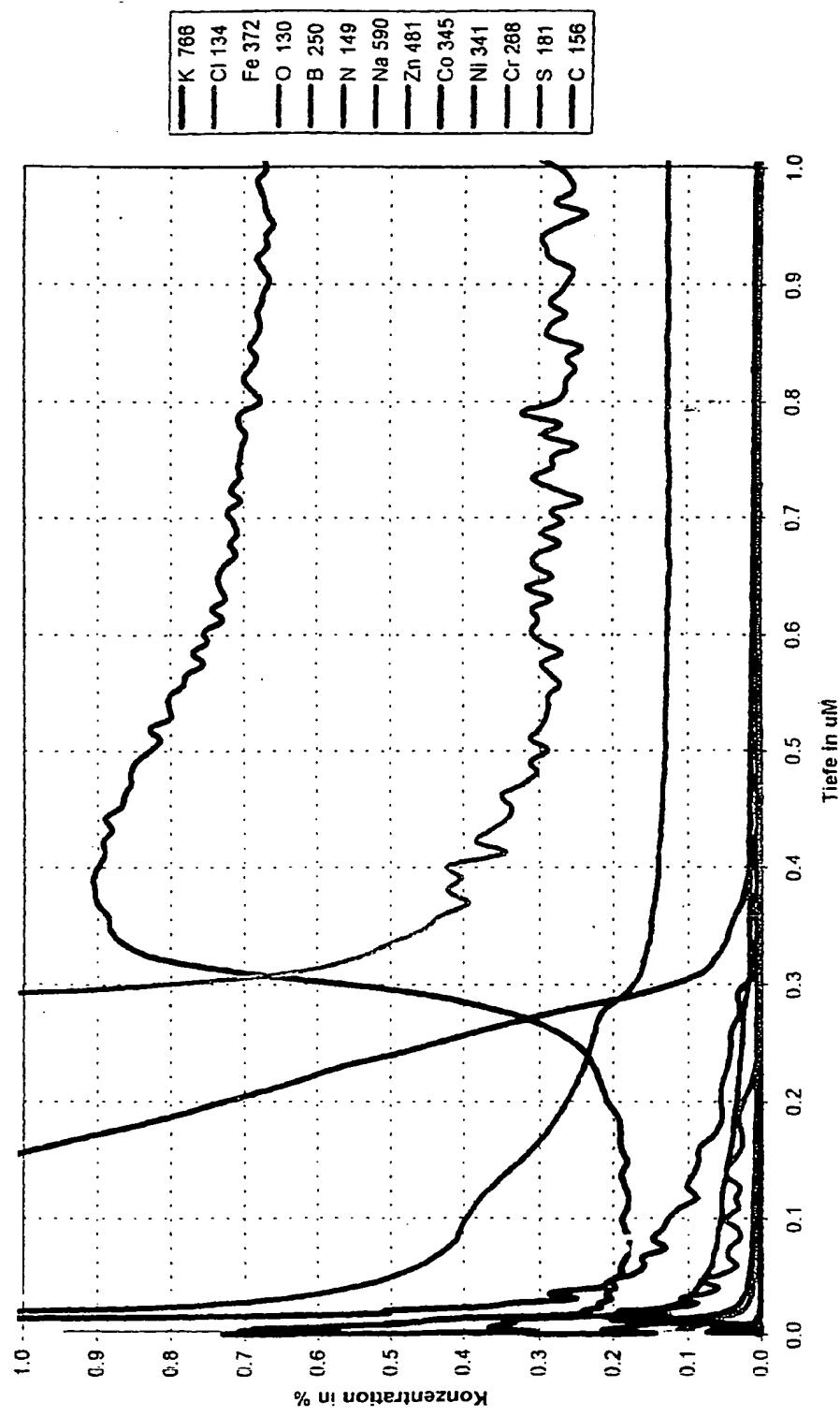


Diagramm1

FIGUR 1.7

Probe 5, Messposition A

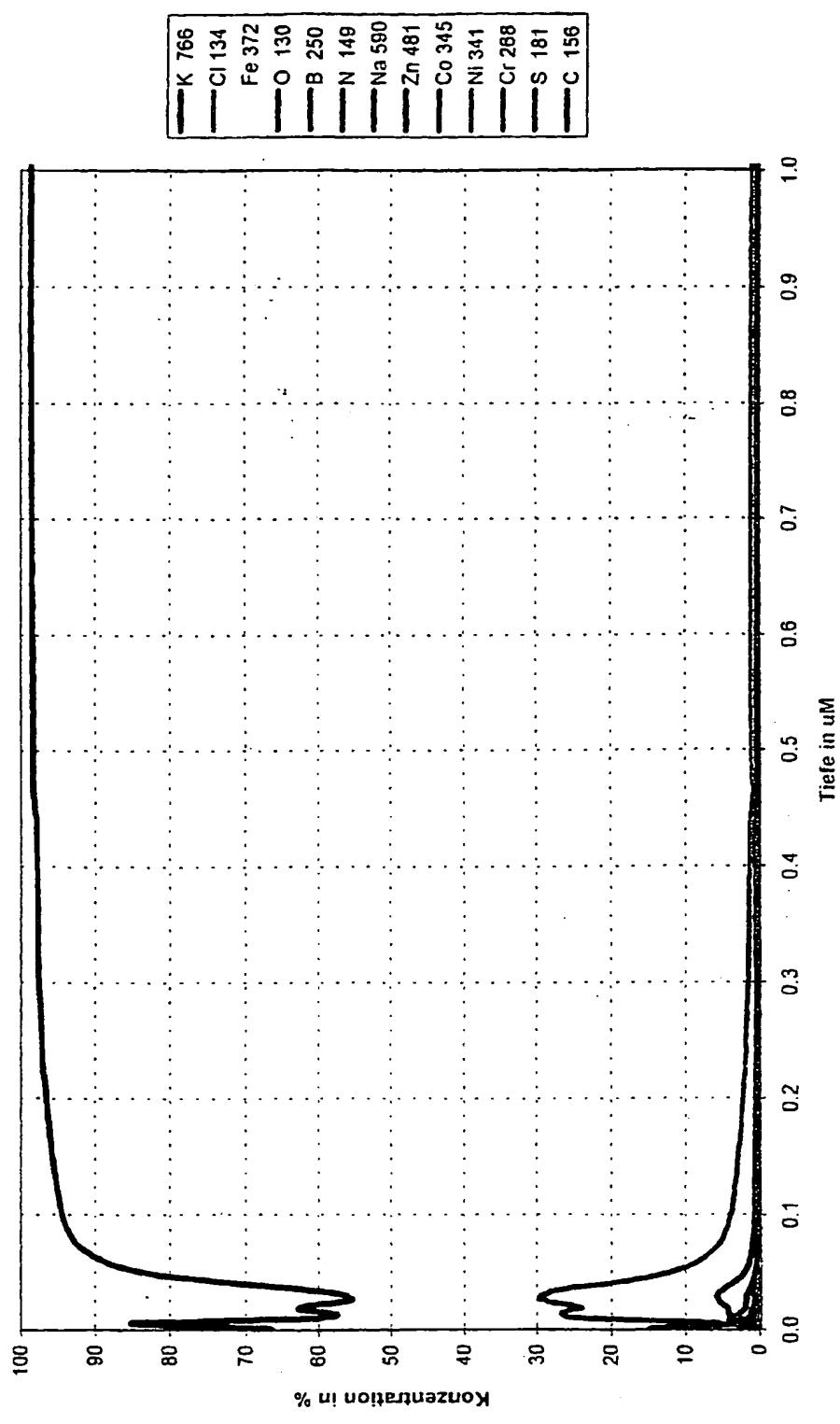


Diagramm2

FIGUR 18

Probe 5, Messposition A

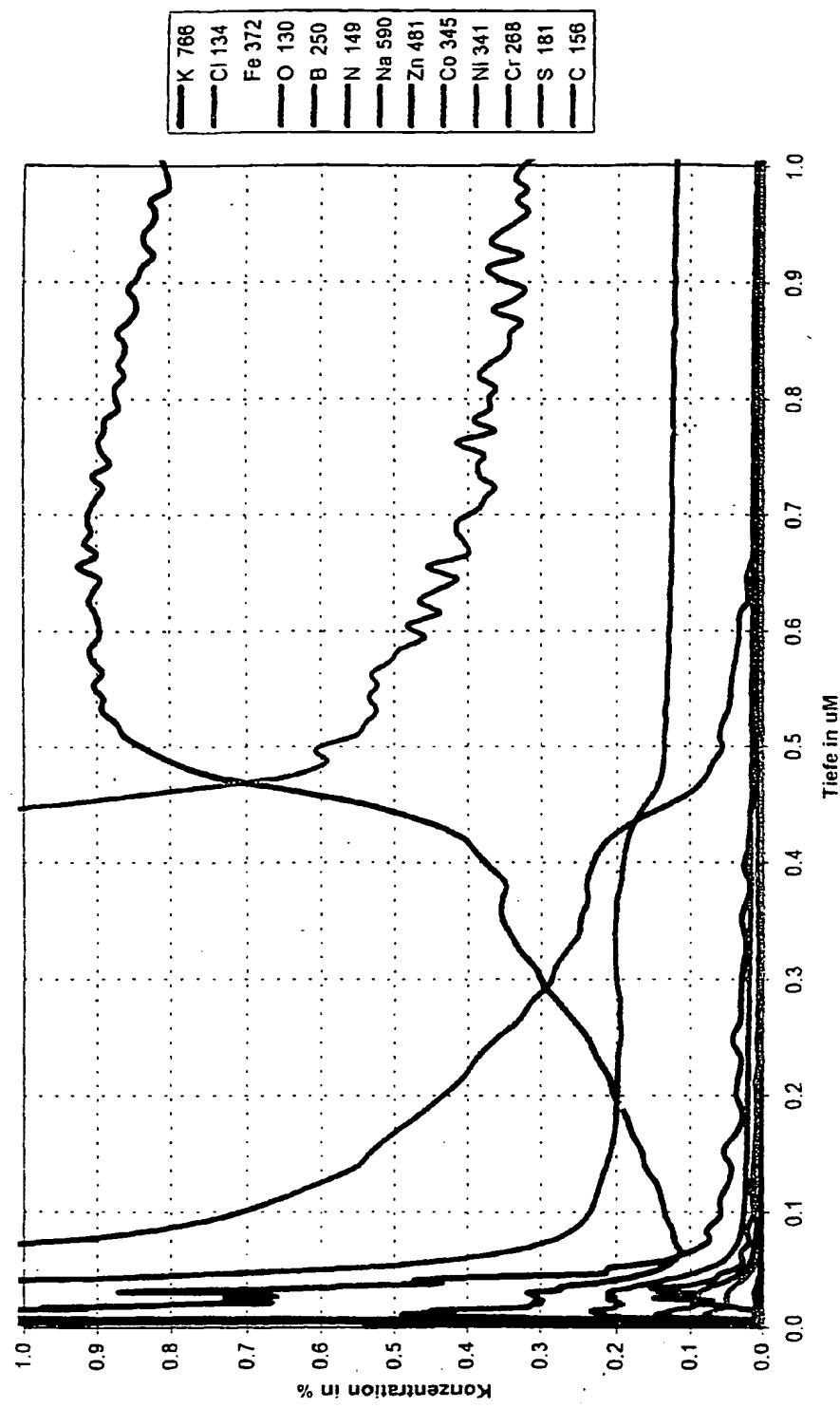


Diagramm1

FIGUR 19

Probe 6, Messposition A

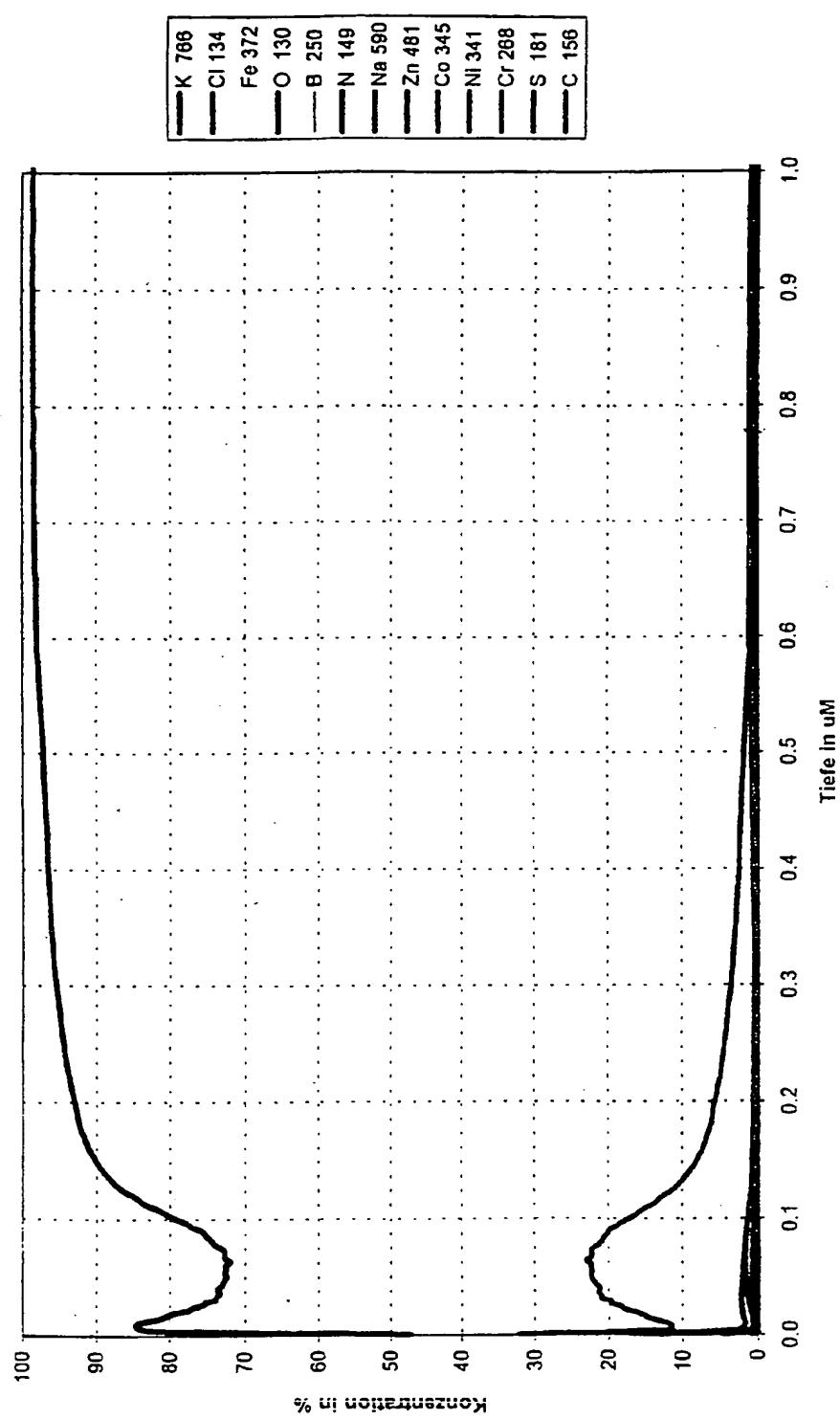


Diagramm2

FIGUR 20

Probe 6, Messposition A

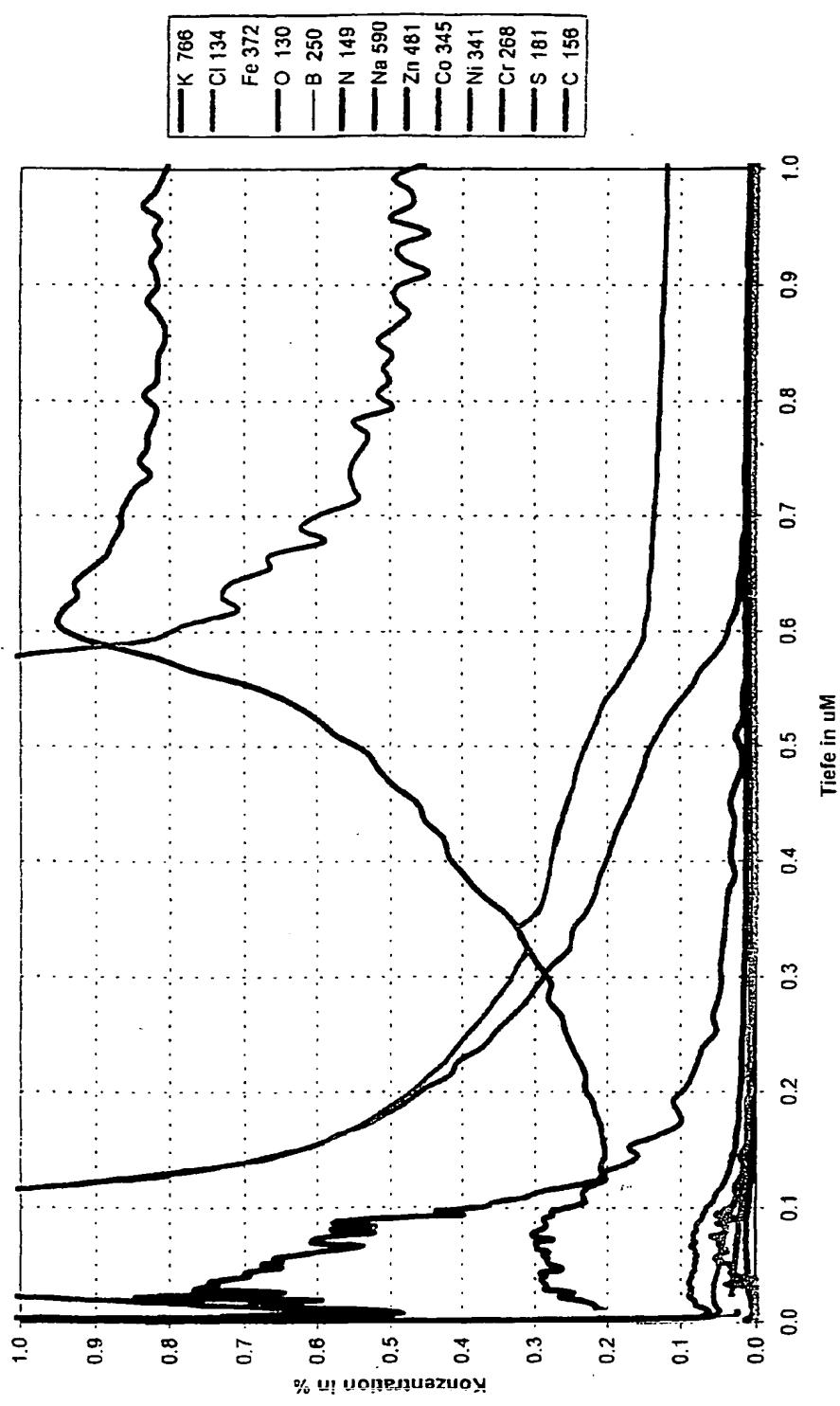


Diagramm 1

FIGUR 21

Probe 6, Messposition B

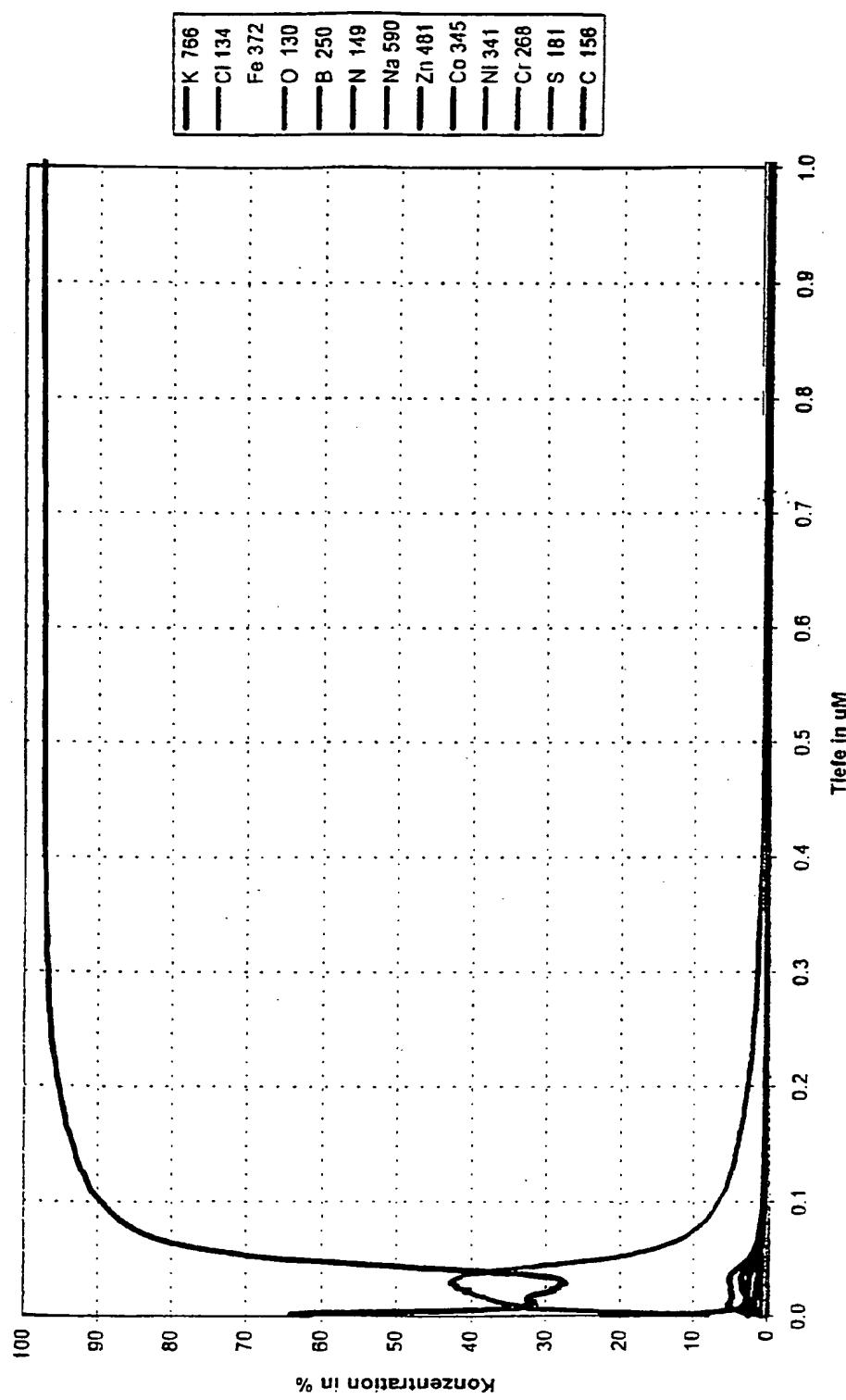
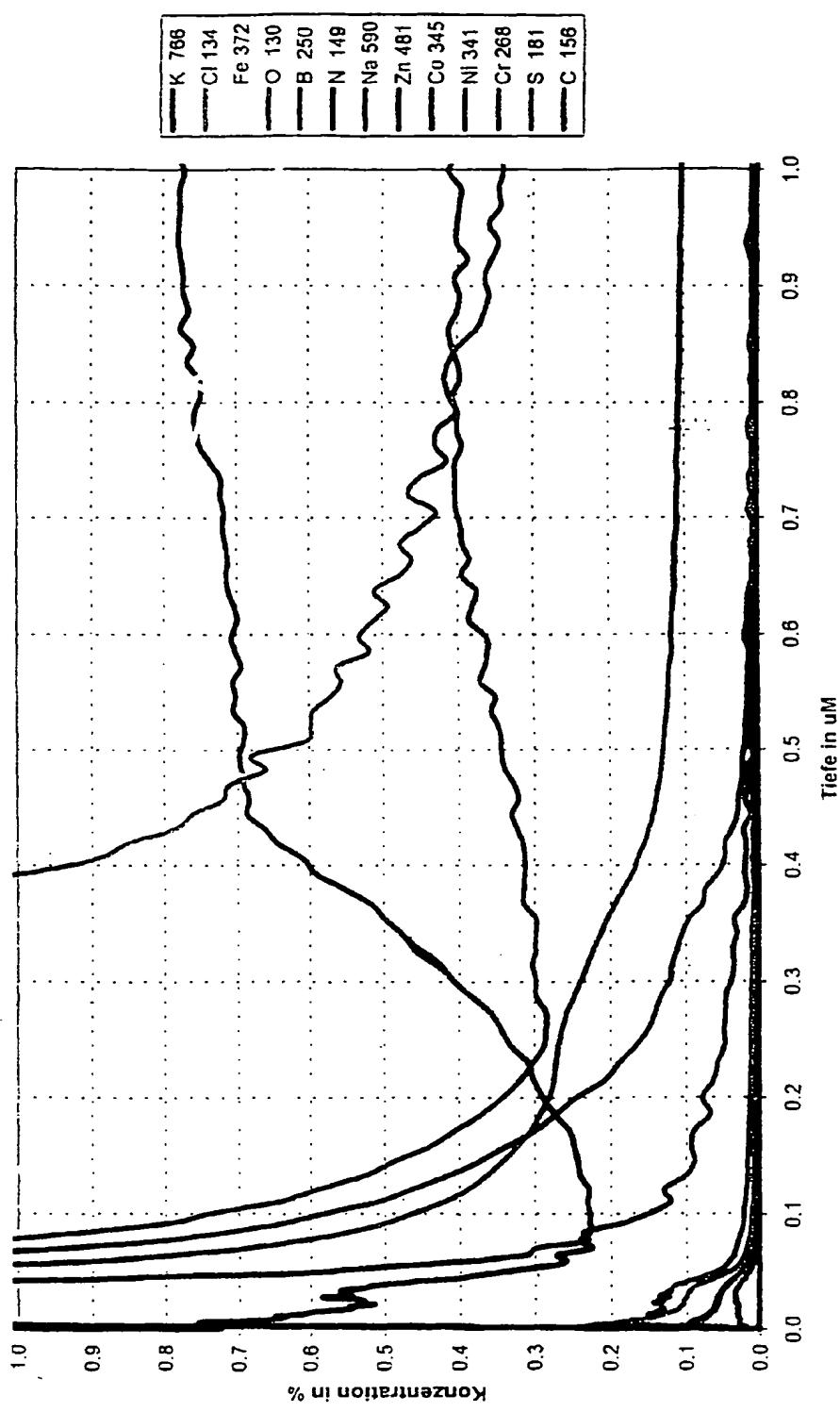


Diagramm2

FIGUR 22

Probe 6, Messposition B



FIGUR 23

Diagramm1

Probe 6, Messposition C

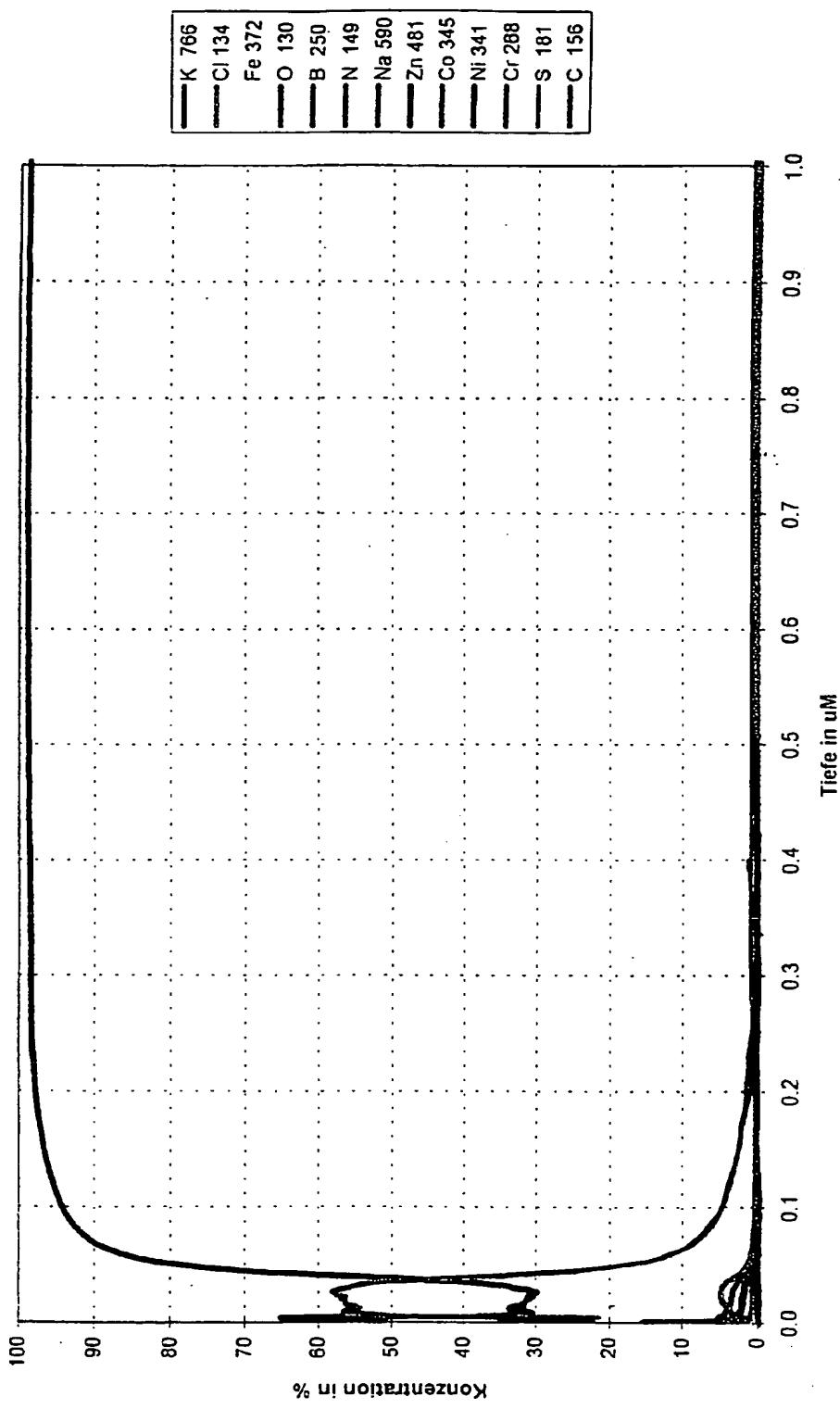


Diagramm2

FIGUR 24

Probe 6, Messposition C

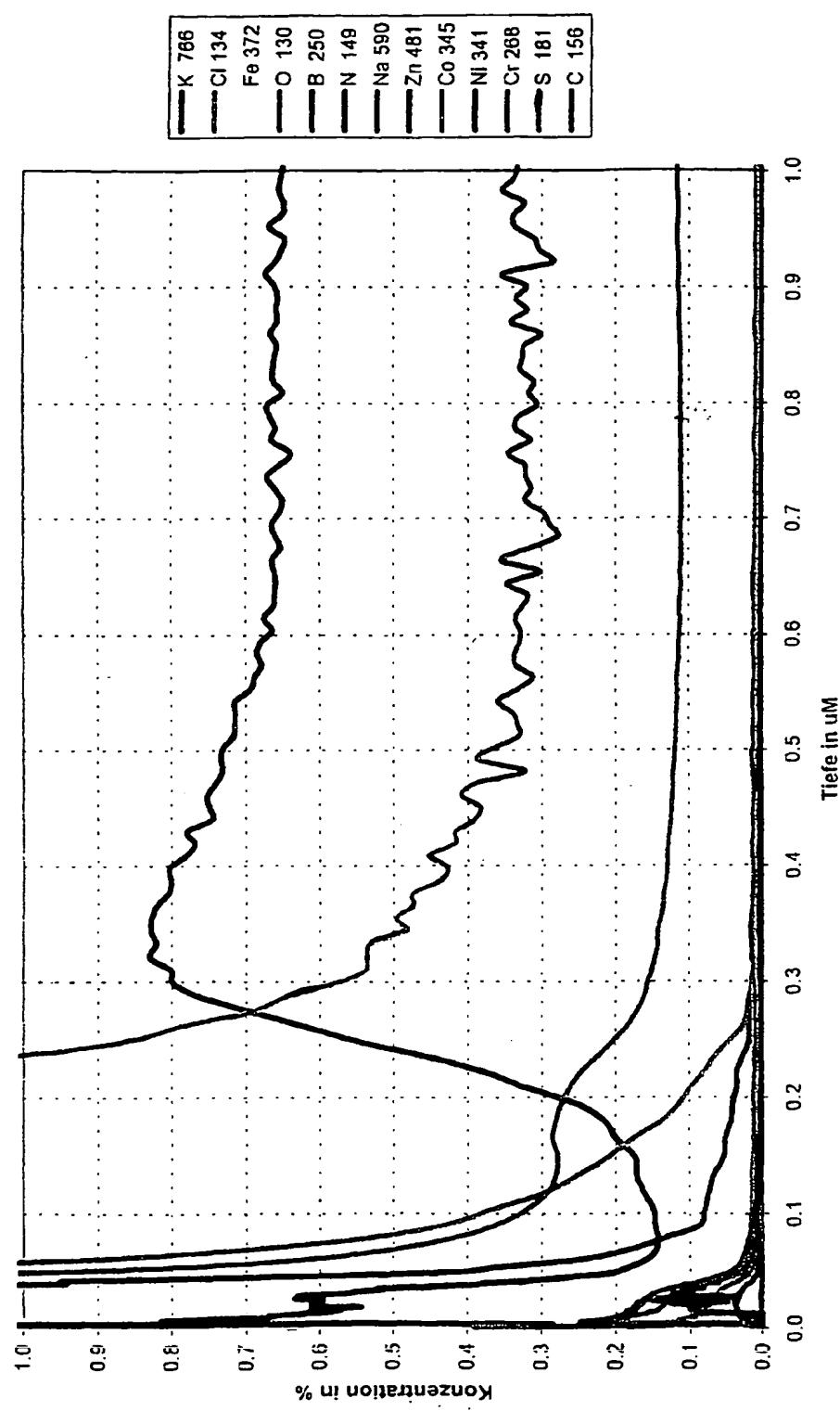


Diagramm1

FIGUR 25

Probe 6, Messposition D

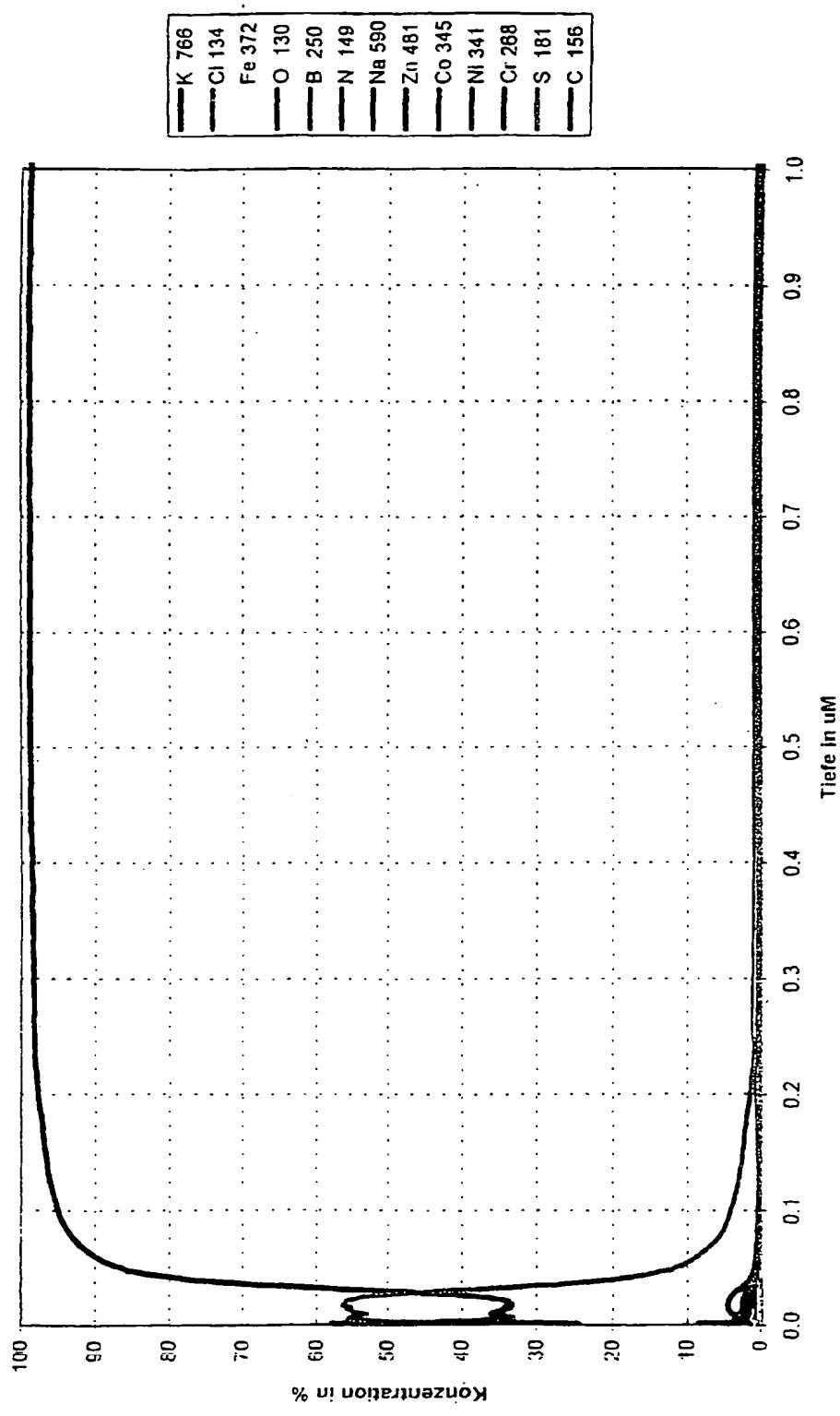


Diagramm2

FIGUR 26

Probe 6, Messposition D

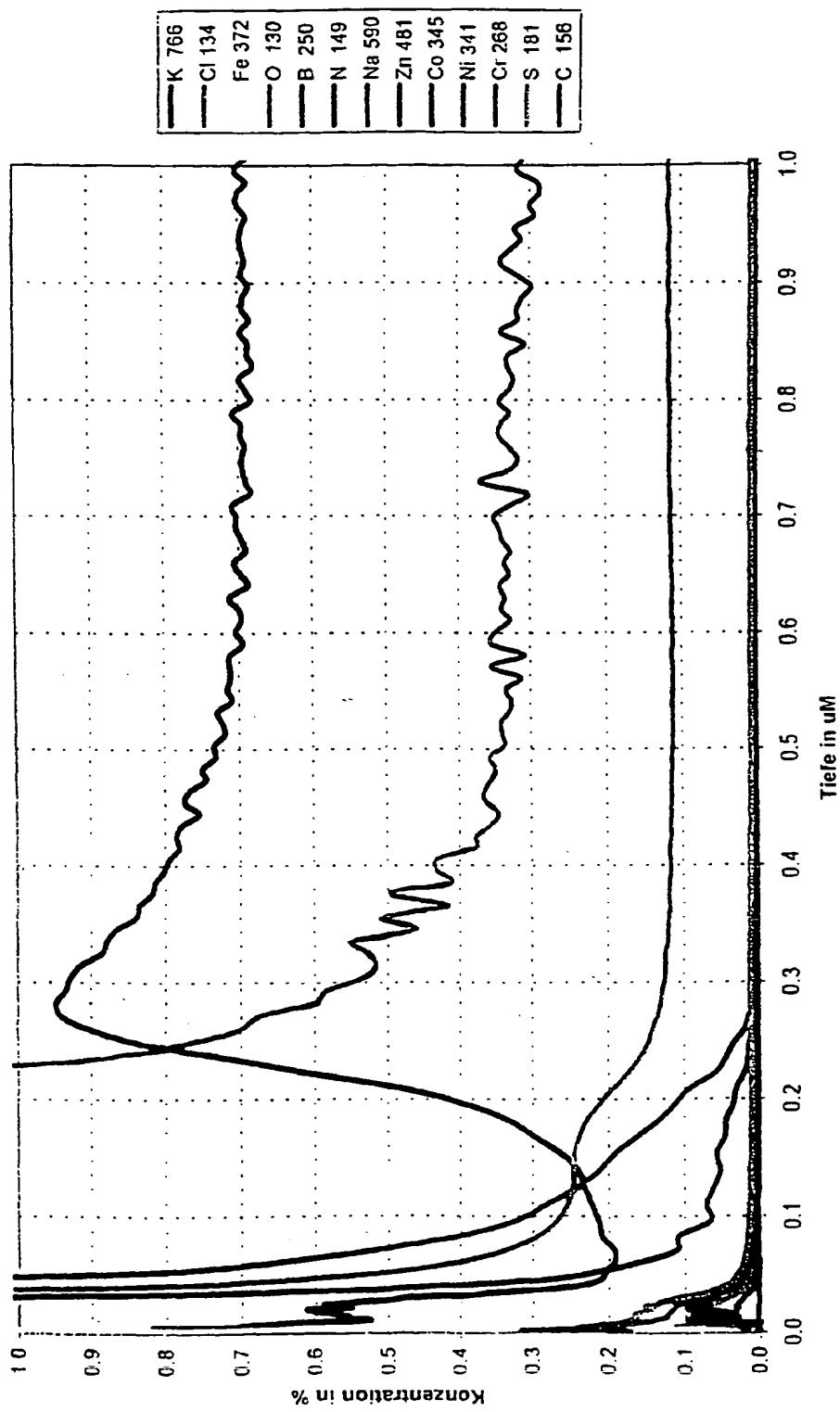


Diagramm1

FIGUR 27

Probe 7, Messposition A

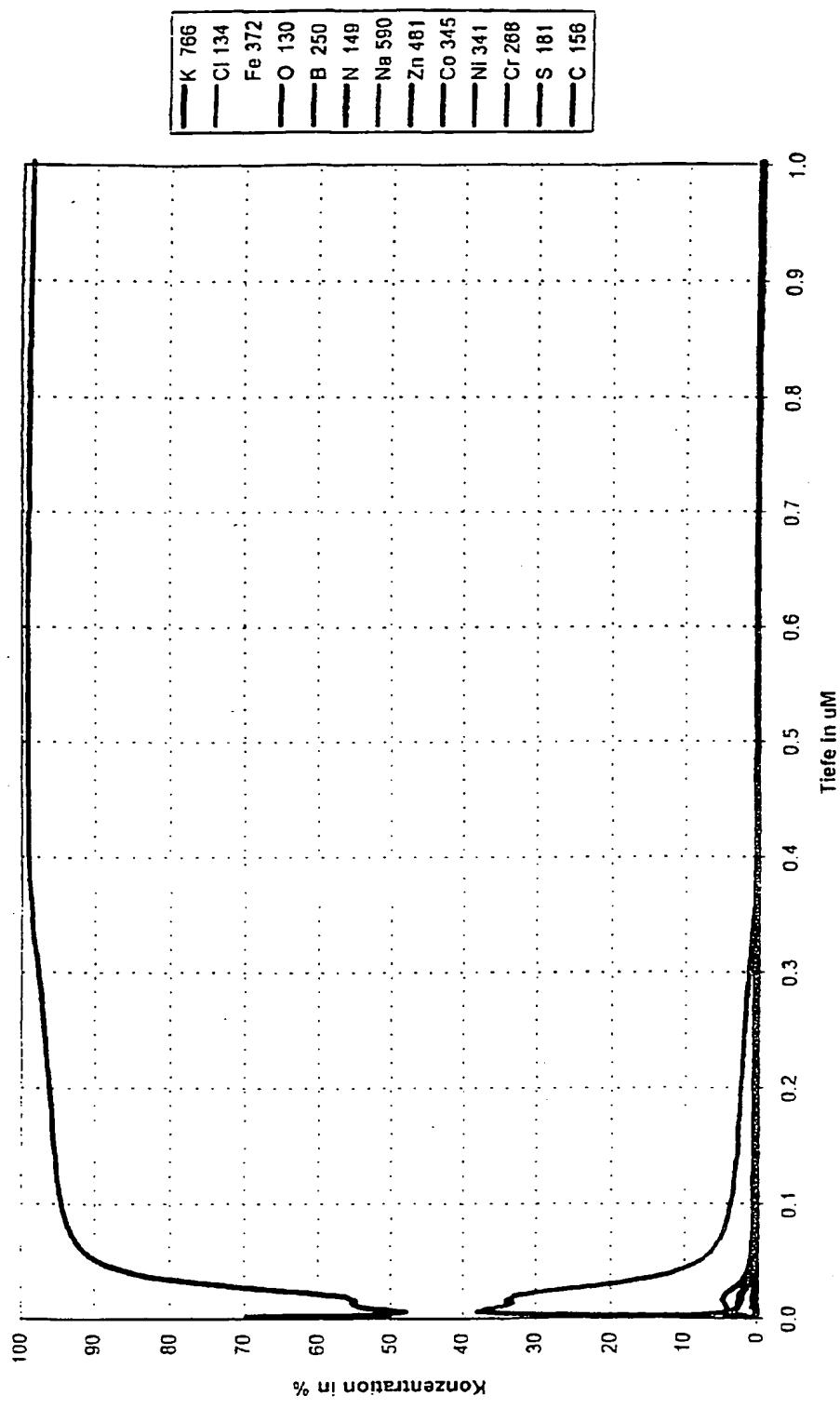


Diagramm2

FIGUR 28

Probe 7, Messposition A

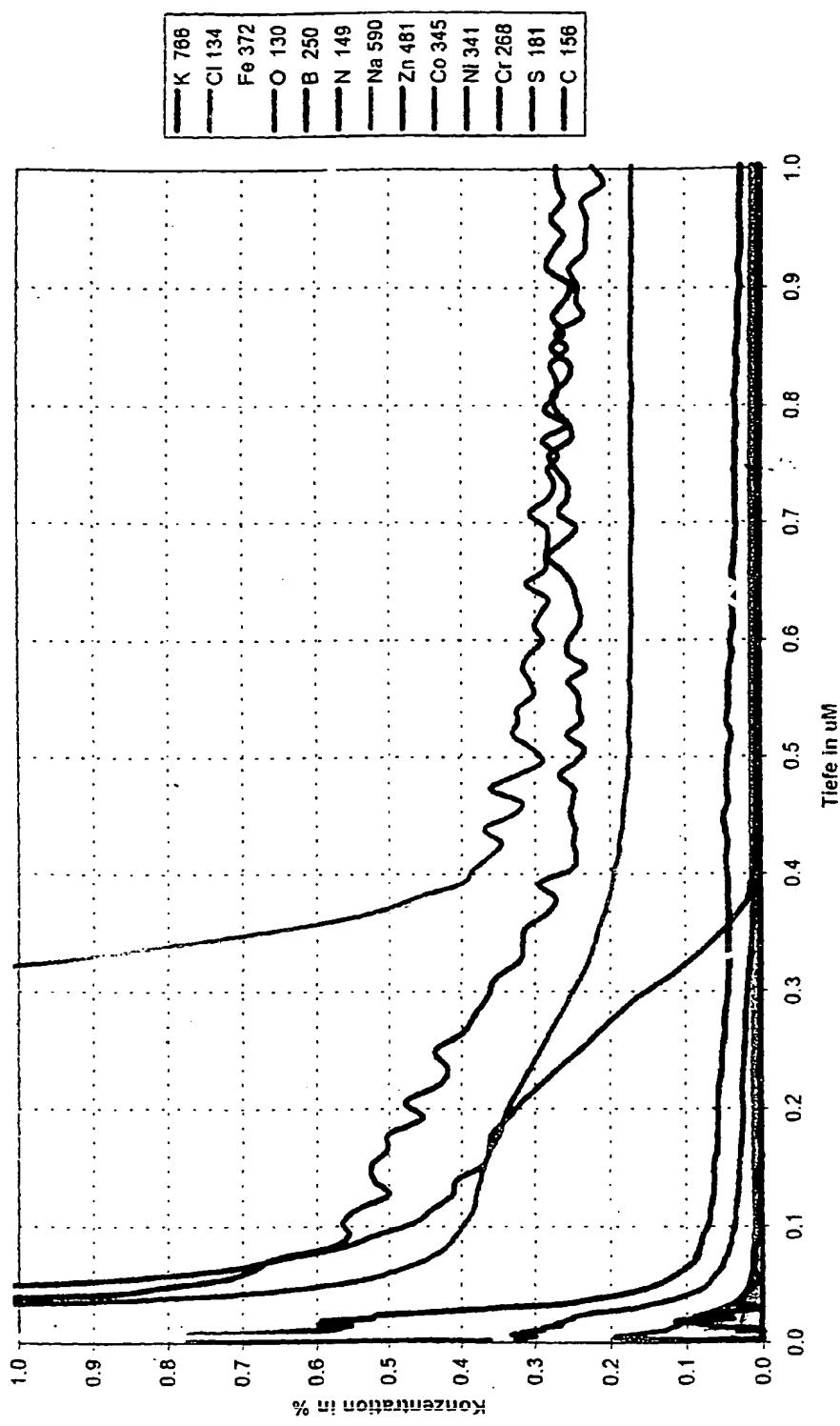


Diagramm1

FIGUR 29

Probe 7, Messposition B

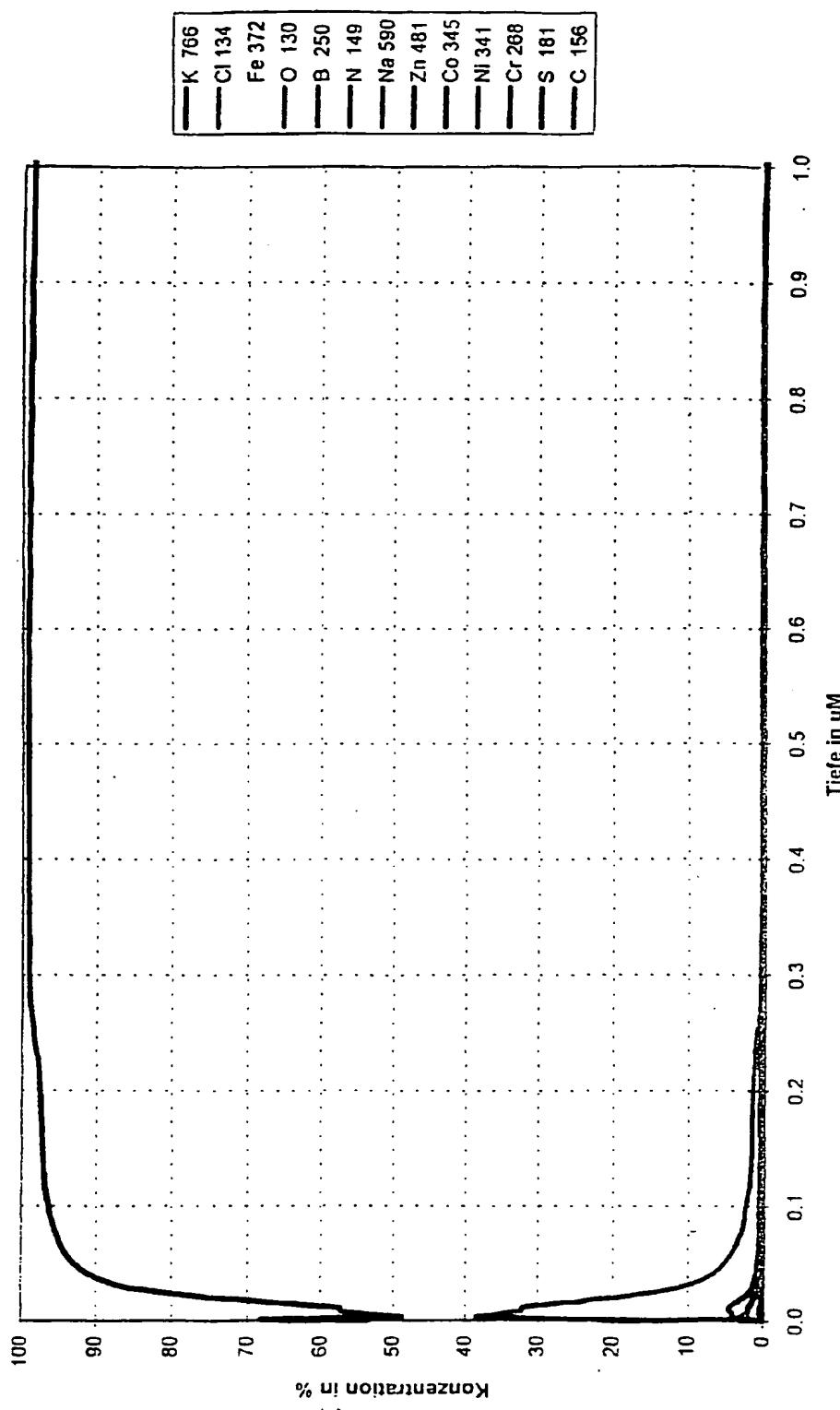


Diagramm2

FIGUR 30

Probe 7, Messposition B

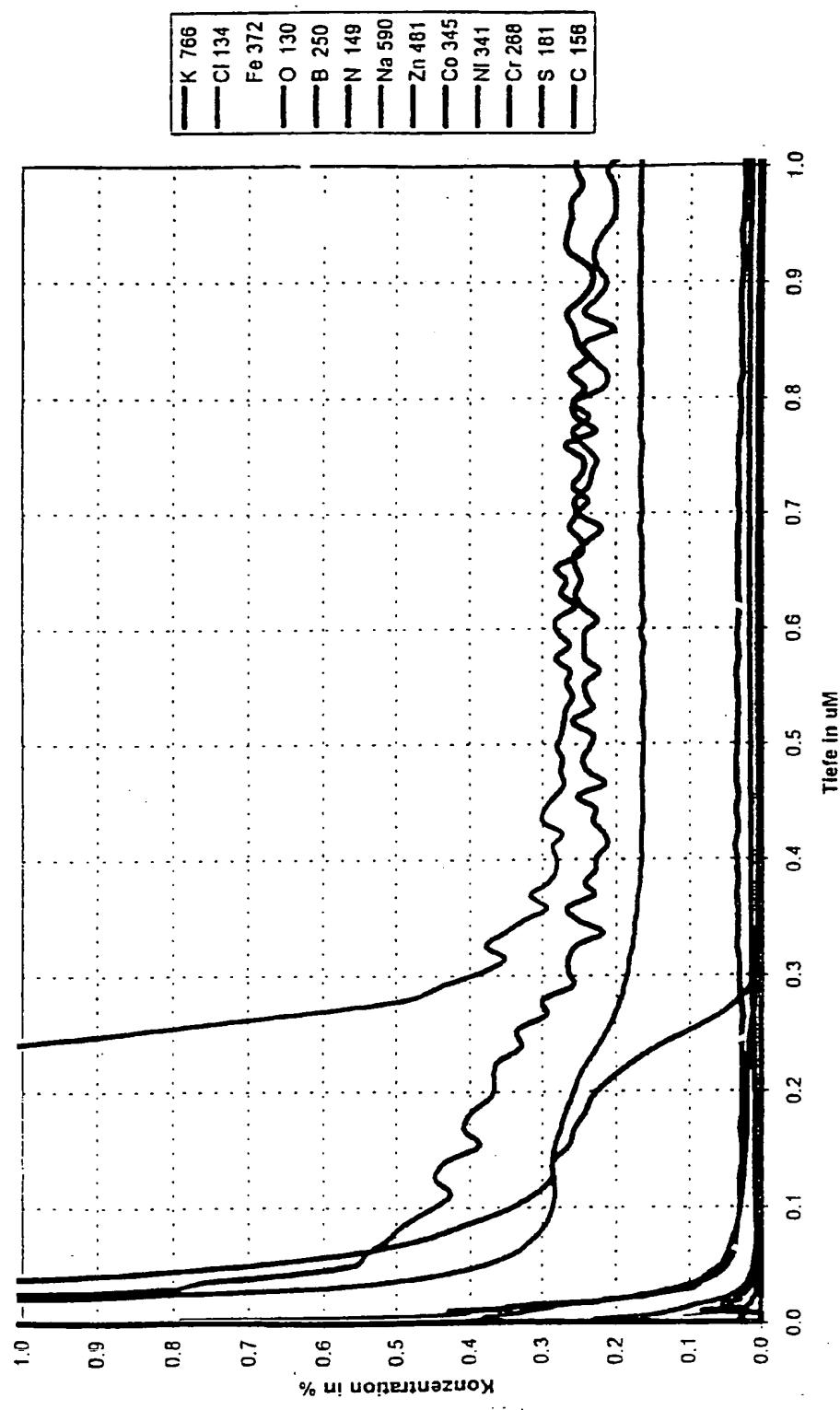


Diagramm 1

FIGUR 31

Probe 8, Messposition A

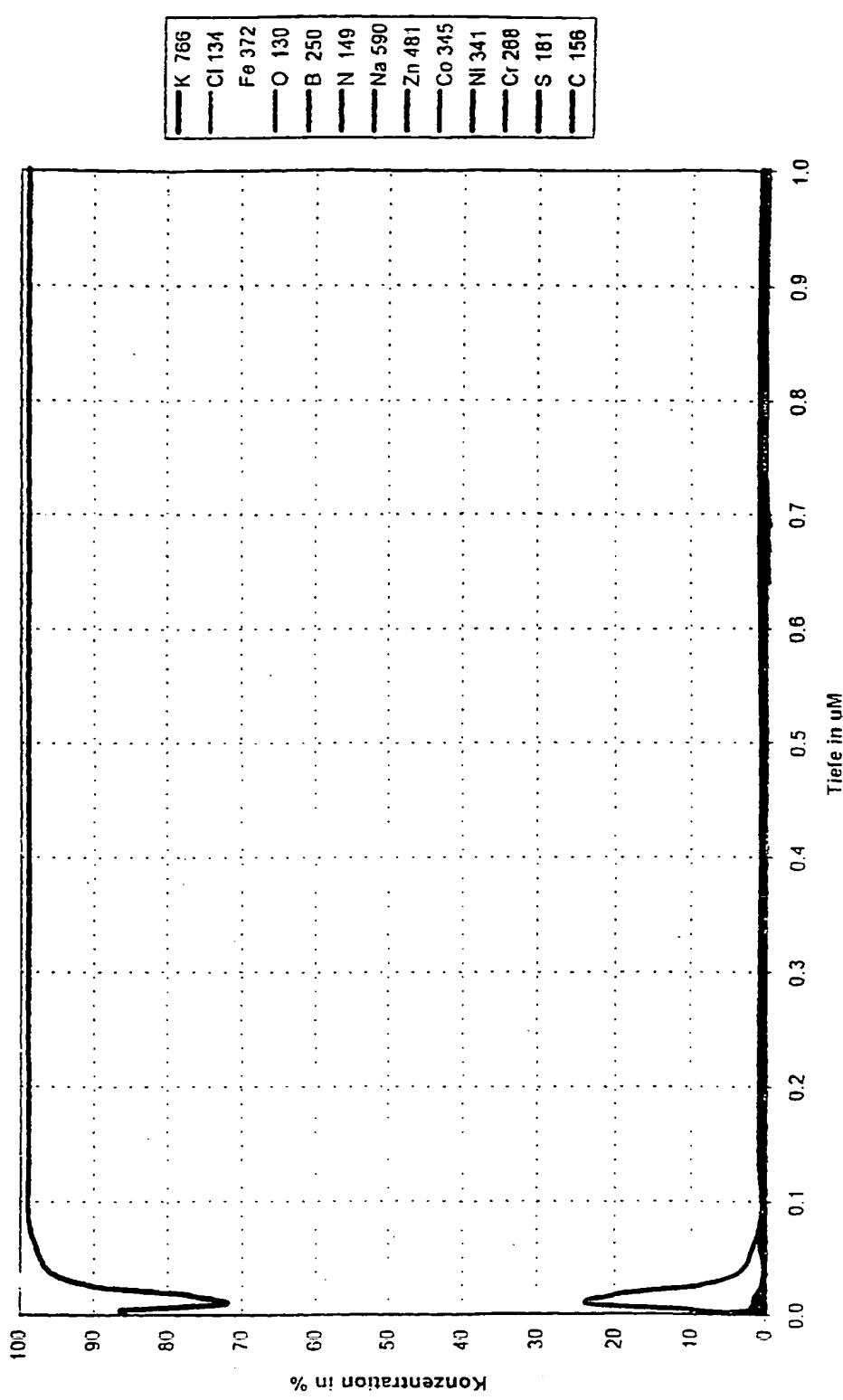


Diagramm2

FIGUR 32

Probe 8, Messposition A

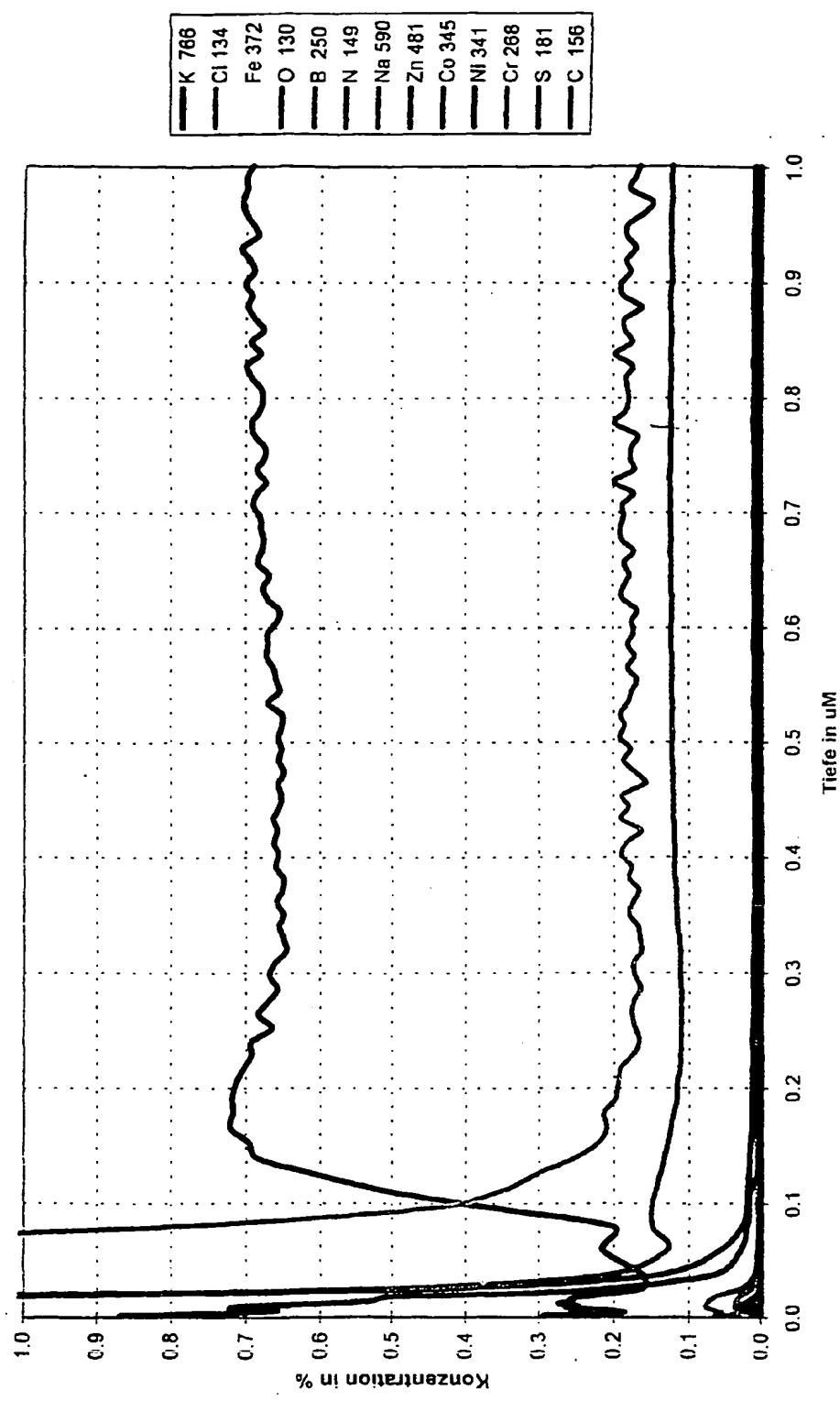


Diagramm1

FIGUR 33

Probe 9, Messposition A

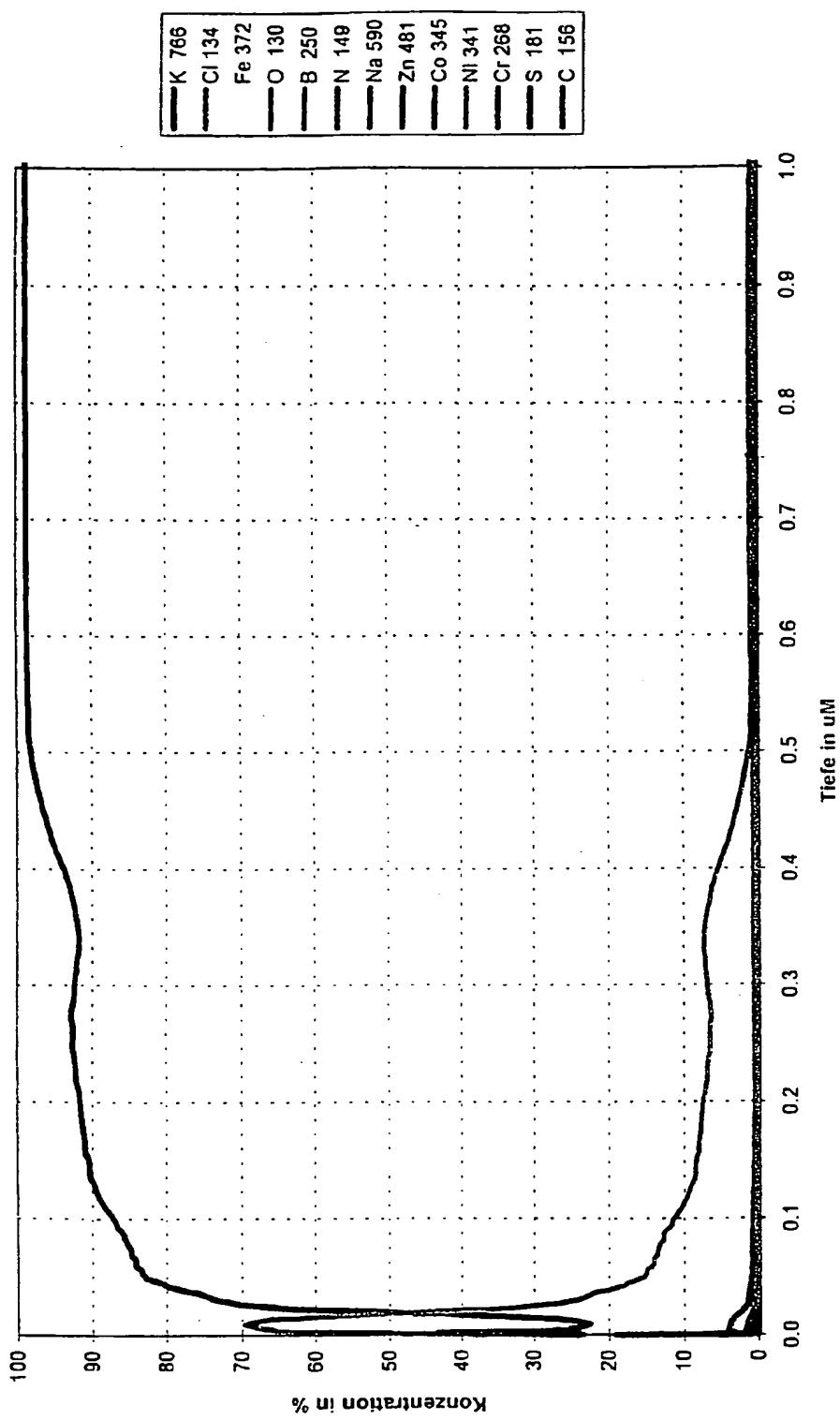


Diagramm2

FIGUR 34

Probe 9, Messposition A

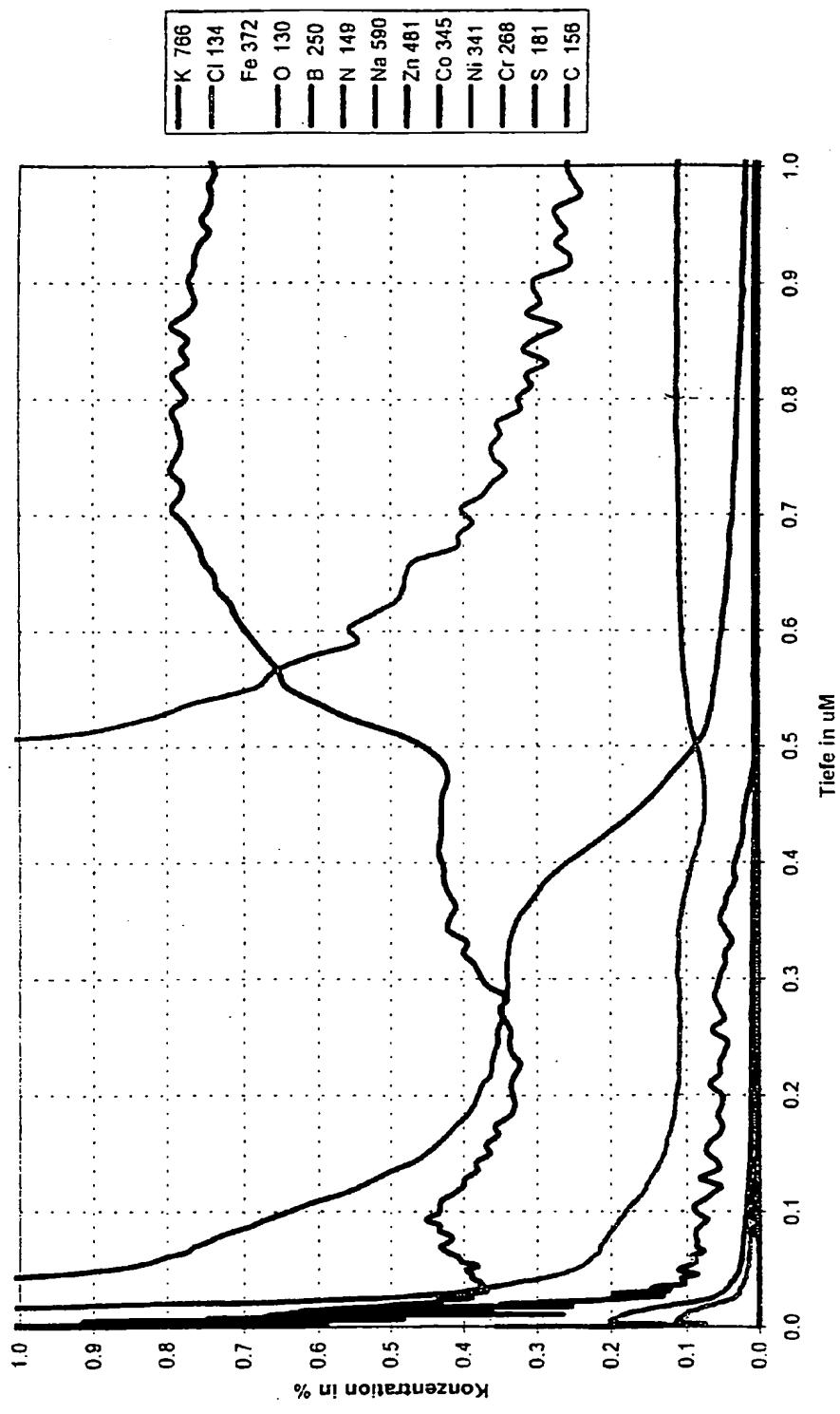


Diagramm1

FIGUR 35

Probe 9, Messposition B

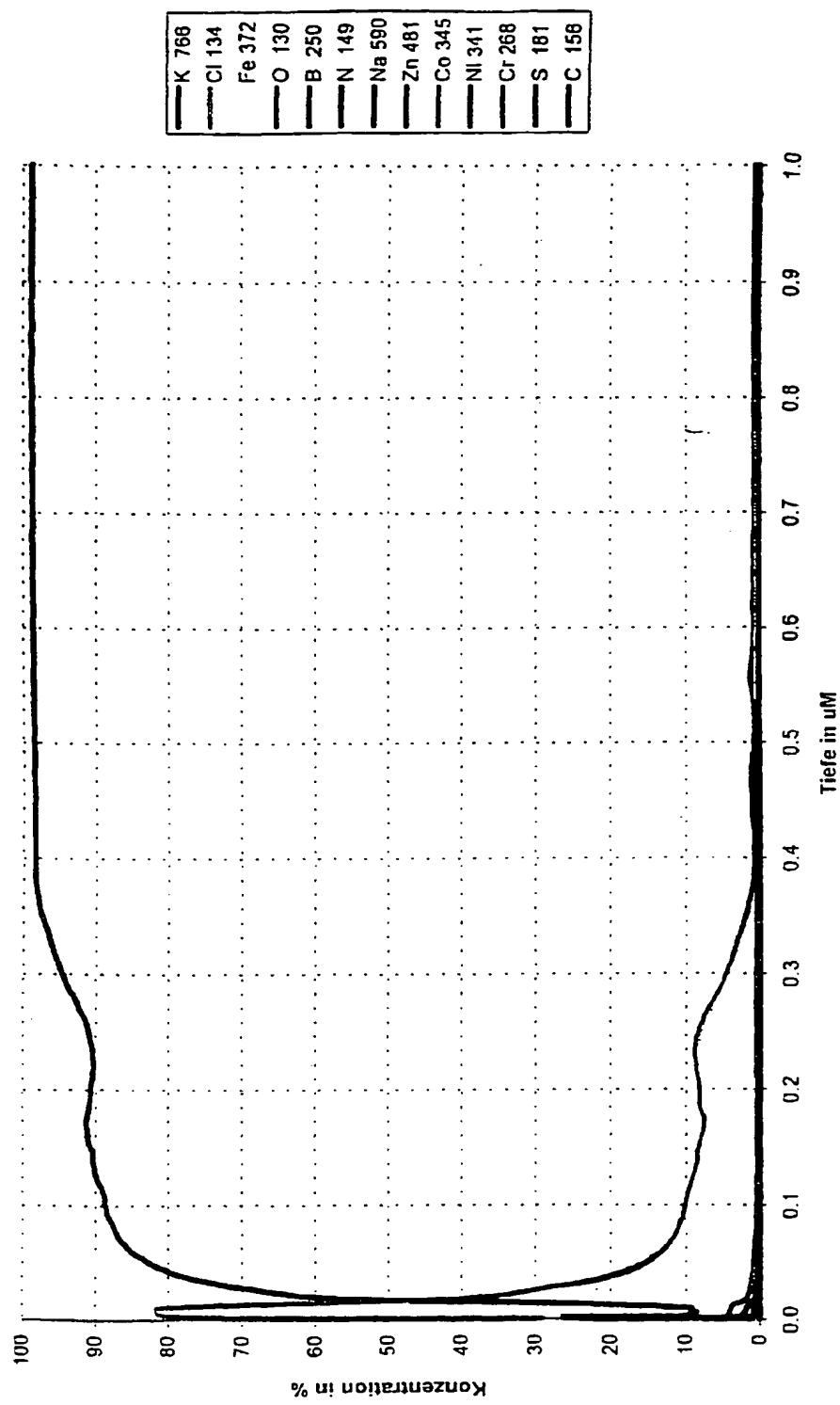


Diagramm2

FIGUR 36

Probe 9, Messposition B

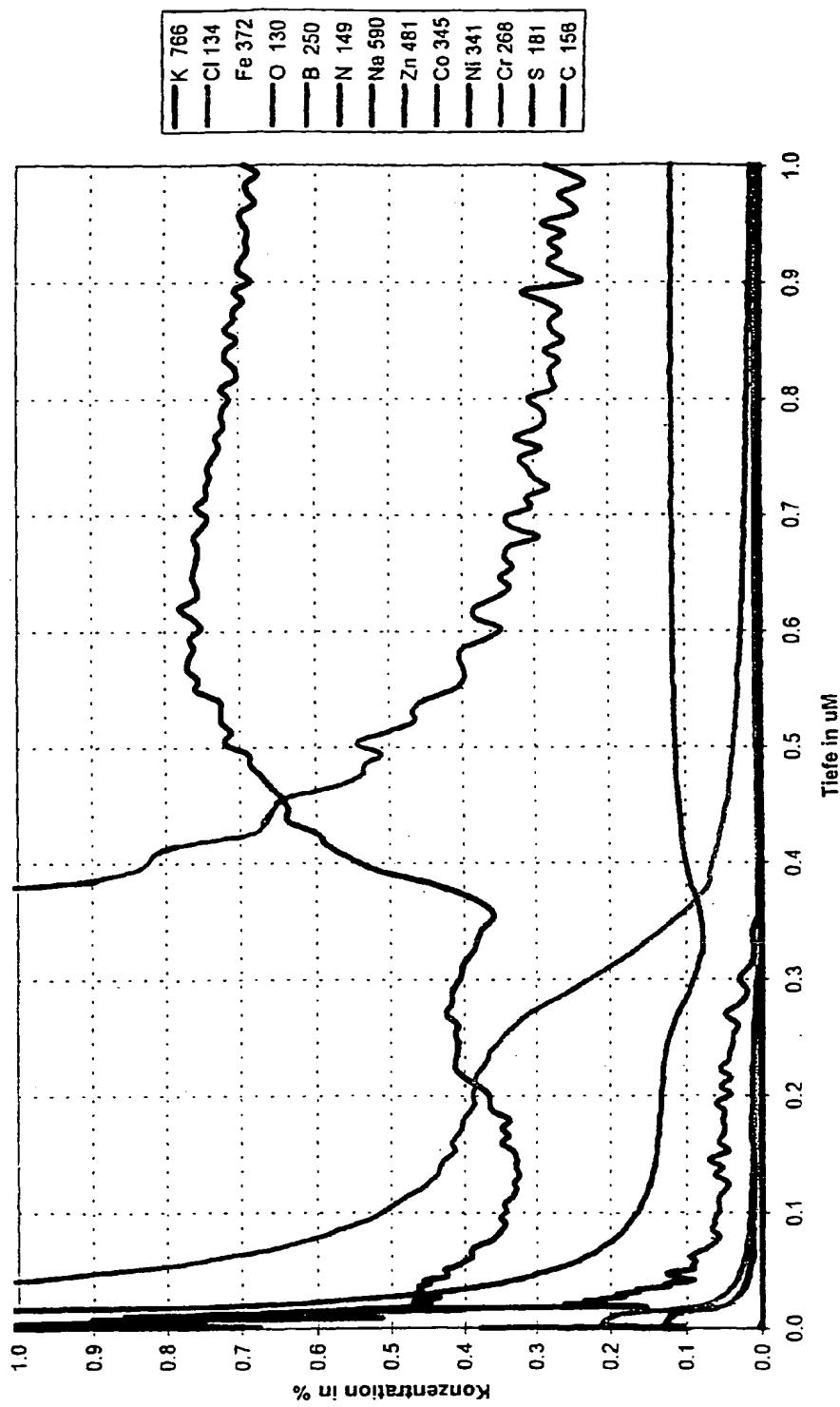
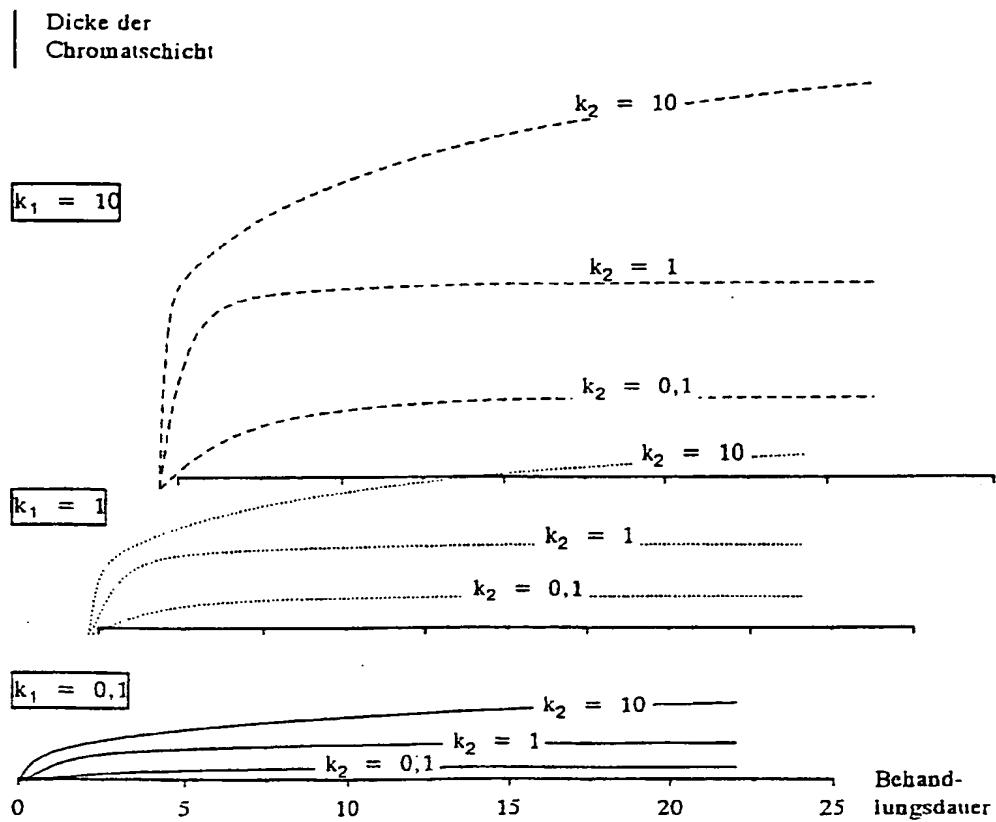


Fig. 17

	Methoden	Ellipsometrie nm	REM nm	Glimmentladungsspektrometer nm (Cr > 1 %) darin Cr (%)	Chrom-Index	nm (Cr > Zn)	nm (Cr > 30 %)	Probe Nr.
1. Stand der Technik								
Gelbchromatierung								
Cr(III) + Cr(VI)	-	300	440	11	48	17	25	9
Blauchromatierung Cr(III)	98	60	60	8	5	0	0	8
2. Erfindung (Chromitierung)								
60 °C Cr(III)	432	300	344	7	23	2	15	1,2,3,4,5
100 °C Cr(II)	595	-	358	10	38	22	28	6
80 °C auf ZnFe Cr(III)	-	-	282	6	16	0	16	7
100 °C, doppelte Konzentration Cr(III)	-	953	-	-	-	-	-	-



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.